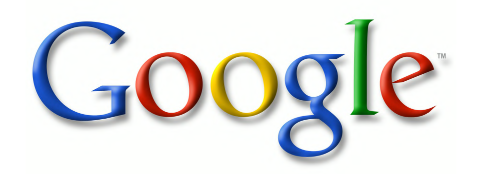
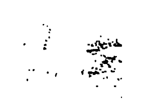




PKA



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1859.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1859.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

ACHT UND SIEBZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1859.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des acht und siebzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes und sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Ueber das Mineralwasser von Saxon im Canton Wallis (Schweiz).

Von

Pyrame Morin in Genf.

(Mitgetheilt der Genfer physikalischen und naturforschenden Gesellschaft, den 12. Mai 1859.)

Erster Theil.

Ueber den Jodgehalt des Wassers von Saxon.

Seit 1844 haben mehrere Chemiker das Wasser von Saxon analysirt. Die Resultate, welche sie erhalten haben, weichen wesentlich von einander ab und können daher nicht dazu dienen, die verschiedenen wissenschaftlichen Probleme zu lösen, welche in Betreff dieses Wasser aufgestellt worden sind.

Da ich der erste war, der das Wasser von Saxon analysirt hat und schon verschiedene Abhandlungen darüber veröffentlichte, auch wünschte, den Sachverhalt genau kennen zu lernen, so habe ich es für meine Pflicht gehalten, neue Studien zu unternehmen, um über die Natur dieses Wassers ins Klare zu kommen.

Um dieses Ziel zu erreichen, habe ich mir vor Allem vorgenommen, folgende Fragen zu lösen:

1) Ist das Wasser von Saxon jodhaltig?

2) Ist der Jodgehalt permanirend oder intermittirend?

Diese Untersuchung wird den ersten Theil meiner Arbeit bilden. Wenn ich dann eine Unterbrechung im

Jodgehalte nachgewiesen haben werde, werde ich in einer zweiten Abtheilung versuchen die Ursachen anzugeben, welche diese Erscheinung der Intermittenz hervorbringen können.

Ist das Wasser von Saxon jodhaltig?

Beinahe alle diejenigen, welche Untersuchungen über die Zusammensetzung des Wassers von Saxon gemacht haben, haben einen Gehalt an Jod nachgewiesen, nämlich die Herren Pignant und Césati, P. Morin, Rivier und v. Fellenberg, Brauns, Heidepriem und Poselger, Bruttin, Sonnenschein, Abbene, Kramer, Peyrona, Chatin und Ossian Henry. Ich betrachte daher den Jodgehalt als unbestritten und gehe zur zweiten Frage über:

Ist der Jodgehalt im Wasser von Saxon permanirend oder intermittirend?

Geschichtliches.

Wenn man die von den verschiedenen Chemikern oder auch nur die von dem gleichen Verfasser angegebenen Resultate mit einander vergleicht, so bemerkt man sehr grosse Abweichungen in Beziehung auf die Quantität des Jods, welche angegeben wurde.

Ich will die Ergebnisse, von denen ich habe Kenntniss nehmen können, kurz zusammenfassen.

Man kann die Chemiker, die sich mit dem Wasser von Saxon beschäftigt haben, in zwei Kategorien theilen: diejenigen, welche mehr oder weniger deutliche Unterbrechungen und Schwankungen im Jodgehalt finden, und die, welche im Gegentheil diese Schwankungen nicht annehmen.

Erste Kategorie. Nachdem die Herren Pignant und Césati im Jahre 1852 in der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft, welche zu Sitten versammelt war, von dem Jodgehalt der Quelle von Saxon*) Mittheilung

*) Acten der schweizer. naturforsch. Gesellsch., versammelt zu *Sitten*. 37. Sitzung. 1852. p. 56 u. 117.

gemacht hatten, haben die Herren Rivier und v. Fellenberg eine quantitative Bestimmung dieser Substanz unternommen, welche 0,0902 Grm. auf 1000 Grm. Wasser ergab*). Im Jahre 1843 hatte ich die erste Analyse gemacht, die über das Wasser von Saxon veröffentlicht worden ist**); mehrere Flaschen dieses Wassers, welche in einem kurzen Zeitraume gefüllt worden waren, enthielten kein Jod. Aber als ich auf die Mittheilung der Herren Pignant und Césati hin, die Arbeit wieder aufnahm, machte ich mit neuem Wasser mehrere Analysen, welche folgende Resultate ergaben***).

0 Grm. Jod auf ein Kilogrm.
0,0296 " " " " "
0,0400 " " " " "
0,1485 " " " " "

es fanden also Schwankungen im Jodgehalt statt.

Andere Analysen von Wasser, welches im Februar und März 1853 geschöpft wurde†), ergaben mir noch

0 Grm. Jod.
0,0700
0,0258
0,0141
0,0140
0,1172

Im März 1853 zeigte Herr v. Fellenberg††), dass das Wasser von Saxon veränderliche Mengen Jod enthält, er fand in einem Kilogrm.

0 Grm. Jod.
0,0245
0,0315
0,0175
0,0578
0,0617
0,0676
0,0981
0,0470

---

*) *Bibliothèque universelle.* Bd. 21. 1852. p. 59.

**) *Journal de Pharmacie et de Chimie.* 3. Serie. Bd. 6.

***) *Bibliothèque universelle.* Januar 1853.

†) *Bibliothèque universelle.* Mai 1853.

††) Ueber die jodhaltige Therme von Saxon von Dr. v. Fellenberg. Bern 1853.

Ausserdem machte er die Beobachtung, dass die Schwankungen oft in der Zeit von wenigen Minuten stattfinden. In späteren Versuchen jedoch bewiesen die Herren Rivier und v. Fellenberg, dass wenn sie in ihren qualitativen Untersuchungen vermittelst Stärkemehls kein Jod fanden, sie sich dennoch von der Existenz einer geringen Menge versichert haben, so dass ihre 0 einer Quantität entspreche, welche unter 0,005 Grm. auf ein Kilogrm. ist.

Von 121 Proben, welche innerhalb 5 Tagen an der Quelle gemacht gemacht wurden, erhielten sie 47 mal eine deutliche Jodreaction während sie 74 mal gar keine bekamen.

Herr Brauns theilte seinerseits im Februar und April 1853 der Walliser naturforschenden Gesellschaft das Ergebniss seiner Beobachtungen mit*).

Die Mengen Jod, die er in einem Kilogrm. fand, sind:

0,0015
0,0658
0,0197
Spuren

woraus er schloss, dass der Jodgehalt oft beträchtlich und in kurzen Zwischenräumen wechselt, und daher Schwankungen im Jodgehalte dieser Quelle wirklich stattfinden.

In einem Briefe vom 17. Febr. 1853, welcher in den Acten der schweizer. naturforschenden Gesellschaft veröffentlicht worden ist, bestätigte derselbe Chemiker, dass diese Quelle wirklich Jod enthält, welcher Gehalt aber mit Unterbrechungen auftritt und von einigen schwachen Spuren bis zu 0,148 Grm. auf ein Liter wechselt.

In einer Notiz über die jodhaltige Quelle von Saxon (Mai 1853 und März 1854) fasste Herr Pignant die Analysen der Chemiker zusammen, gab aber für jede Analyse blos eine einzige Zahl des Jodgehaltes an; diese Zahlen weichen schon beheutend von einander ab, von 0,0658 bis

*) Ueber die Existenz des Jodes in den Heilquellen von Saxon von H. Brauns. Sitten 1853.

0,1480 Grm.; in oft wiederholten qualitativen Untersuchungen bezeichnete er die Reactionen folgendermassen:

keine Reaction
Spuren
kaum merkliche
schwache
augenblickliche
starke Reaction.

In den nämlichen Acten der schweizer. naturforschenden Gesellschaft findet man unter dem 14. Febr. 1853 folgende Bemerkung des Herrn v. Fellenberg: Die Beobachtungen, welche ich im Januar 1853, 6 Tage nach einander gemacht habe, haben mich zu der Entdeckung geführt, dass der Jodgehalt sehr schnell auf einander folgenden und bedeutenden Schwankungen unterworfen ist. Das eine Mal entdeckt man davon kaum einige fast nicht mehr wahrnehmbare Spuren; einige Augenblicke später findet man die Quantitäten 0,0655 und 0,0902, dann trifft man wieder alle dazwischenliegenden Mengen.

Die Herren Heidepriem und Poselger aus Berlin geben auch in dies. Journ. LVIII, 473. 483 das Ergebniss der Analyse, welche sie mit einer gewissen Quantität Wasser, das ihnen von Saxon in 18 Flaschen zugesendet wurde, gemacht haben. Alle diese Flaschen enthielten Jod, und das Wasser von einigen gab mit salpetersaurem Palladium entweder unmittelbar einen reichlichen Niederschlag, oder es trübte sich, oder es färbte sich dunkel. Diese Herren fanden in 1000 Grm. Wasser folgende Mengen Jod:

0,148 Grm.
0,132 „
0,097 „
0,072 „
0,046 „

Die Arbeit des Herrn Sonnenschein kenne ich blos aus einigen Zahlen, welche Herr Pignant in seiner Notiz erwähnt hat. Ich weiss nicht, ob dieser Chemiker mehrere

quantitative Jodbestimmungen gemacht hat, man schreibt ihm nur eine einzige Zahl zu, nämlich 0,1271 Grm.

Andererseits theilte Herr Prof. Chatin im April 1853 der *Academie des sciences* in einer Denkschrift mit, wonach er gefunden haben will, dass das Wasser von Saxon nur $\frac{1}{300}$ Milligrm. Jod auf ein Liter enthält (nämlich ungefähr 0,000003 Grm.) anstatt 0,18, wie angegeben worden war.

Ebenso ist es mir auch nicht möglich gewesen, das Ergebniss der Analysen der Herren Abene von Turin, Kramer von Mailand und Peyrona von Genua mir zu verschaffen, deren baldige Bekanntmachung in den Abhandlungen des Herrn Pignant vom Jahre 1853 und 1854 angezeigt worden ist.

Die Zahlen, die sich im Vorstehenden finden, fassen das Ergebniss aller Analysen des Wassers von Saxon, besonders vom Jahr 1852 bis 1853, zusammen. Von 0 oder 0,000003 oder selbst 0,005 bis zu 0,148 Grm. Jod auf ein Kilogrm. Wasser findet man eine Masse dazwischenliegender Quantitäten.

Zweite Kategorie. Diese Resultate, welche von mehreren Chemikern und zu verschiedenen Zeiten erhalten worden sind, konnten zu der Annahme führen, dass Schwankungen im Jodgehalte stattfinden; aber im April 1855 überreichte Herr Ossian Henry der medicinischen Facultät in Paris einen Bericht, worin er beweist, dass der Jodgehalt in einem Liter sich auf 0,0937 Grm. beläuft; er nimmt die Existenz von Schwankungen in dem Verhältniss des jodhaltigen Princips nicht an. Er bestätigt diese Resultate in einer weitläufigen Abhandlung, welche 1856 veröffentlicht worden ist*).

Einer oder zwei Chemiker sind der Ansicht des Herrn Henry beigetreten, haben jedoch keine Details über ihre Untersuchungen bekannt gemacht.

Da mein Zweck ist, die Ergebnisse des Hrn. Henry und die Schlüsse, welche er daraus zieht, zu erörtern, so muss ich einen vollständigen Auszug des Theiles seiner

*) *Journal de Pharmacie et de Chimie* 1856. Nummern vom Septbr. und Octbr. Bd. 30.

Arbeit geben, welche auf das Jod Bezug hat. Später werde ich auf die andern mineralischen Bestandtheile der Quelle von Saxon zurückkommen.

Auszug aus der Abhandlung des Hrn. O. Henry.

In der zweiten Hälfte des Monats 1855 begab sich der gelehrte Pariser Chemiker nach Saxon.

Die Menge Wasser, sagt er, welche die Quelle innerhalb 24 Stunden ausgiebt, schätzt man auf 500000 Liter.

Der Geschmack desselben ist fad und etwas aromatisch, sein Geruch fast immer leicht schweflig zuerst, dann aber etwas safranartig.

Wir werden in unserer Arbeit hauptsächlich auf die Existenz vom Brom und Jod Bedacht nehmen.

Wenn man das Wasser mit frischbereitetem verdünnten Stärkekleister mischt und dann mit äusserster Vorsicht zusetzt, entweder

1) verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure oder Untersalpetersäure,

2) unterchlorigsauren Kalk,

3) Chlor,

4) Ameisensäure u. s. w.,

so bemerkt man *sogleich* oder *nach einiger Zeit eine schöne blaue Färbung*. Zuweilen findet diese Reaction nicht statt, selbst mit nachfolgenden Vorsichtsmaassregeln, und tritt erst ein, nachdem die Probe mehrere Stunden mit der Luft in Berührung gestanden hat. Die Reaction tritt schneller hervor

5) mit einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali,

6) oder wenn man das Wasser mit frischbereitetem Stärkekleister mischt und ziemlich lange einen Kohlensäurestrom hindurchleitet; die Flüssigkeit trübt sich bald, wird neblig und eine unzweideutige blaue Färbung kommt zum Vorschein.

Dampft man das Wasser auf ein Drittel seines Volumens ein und setzt

7) salpetersaures Palladium hinzu, so sieht man gleich ih einen braunen Niederschlag bilden, welcher, wenn

man ihn sammelt, trocknet und mit Manganhyperoxyd und Salzsäure behandelt, violette Dämpfe erzeugt, die verdichtet *das Jod im metallischen Zustande* liefern.

8) Bei Zusatz von Quecksilberchlorid bemerkt man eine allmähliche Bildung von *rothem Quecksilberjodid.*

9) Mit neutralem essigsauren Blei erhält man einen *gelblichweissen* Niederschlag.

10) Mit schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul einen kastanienbraunen Niederschlag, der gesammelt und weiter behandelt *Jod* als violette Dämpfe liefert.

11) Saures salpetersaures Silber erzeugt einen klumpigen gelblichen Niederschlag, der mit Zink reducirt eine Flüssigkeit liefert, in der das Vorhandensein von Jod ganz unverkennbar ist.

In Folge dieser Uebereinstimmung der Reactionen kann man *unmöglich an der Existenz von Jod im Wasser von Saxon,* sowie ausserdem an dem im Verhältniss zu andern Mineralwassern sehr bedeutenden Gehalt zweifeln.

Um sich von der Gegenwart von Brom zu überzeugen versetzte Herr Henry das Wasser mit einer Lösung von saurem salpetersauren Silber; alsbald entstand ein reichlicher klumpiger Niederschlag, welcher gewaschen und gesammelt wurde. Derselbe wurde dann noch im feuchten Zustande mit einem starken Ueberschuss von reinem gekörnten Zink und ebenfalls reiner verdünnter Schwefelsäure in Berührung gesetzt. Nach der gewöhnlichen Reaction und Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, deren Erklärung gleich angegeben werden soll, bildeten sich neue Zinksalze."

Die Flüssigkeit wurde gehörig behandelt und man erkannte darin Jod und Brom.

Herr Henry untersuchte sodann, in welcher Verbindung das Jod und Brom sich befinden, und fand, dass „das Jod und Brom im Wasser von Saxon sich wirklich an Kalk und Bittererde gebunden vorfindet."

In einem Paragraph mit der Ueberschrift: ist der Jod- und Bromgehalt Schwankungen unterworfen oder nicht? drückt sich Herr Henry folgendermaassen aus:

„Wir haben im Vorhergehenden gesagt, dass, wenn man unmittelbar an der Quelle selbst mit Wasser, welches mit der Pumpe zu Tage gefördert wurde, die Versuche machte, um das Jod mittelst der blauen Stärkemehlverbindung zu entdecken, man öfters zuerst nur vollständig negative Resultate erhielt; liess man jedoch die Mischung einige Zeit der Berührung der Luft ausgesetzt, so stellte sich die charakteristische Reaction ein, auch hatten wir dieselbe immer erhalten, wenn die Versuche mit dem Wasser gemacht wurden, welches ausserhalb der Quelle frei an der Luft über Kieselsteine läuft."

Wir haben auch mitgetheilt, dass das Wasser, welches an der Quelle geschöpft wurde, sehr oft einen starken Geruch nach Schwefel besass, und dass Silber- und Bleisalze das Vorhandensein dieses schwefelhaltigen Princips, welches uns oft befremdet hat, deutlich anzeigten. Diese Schwefelverbindung lässt sich häufig noch sehr deutlich in Wasser nachweisen, welches einige Zeit in Flaschen aufbewahrt worden ist; übt also einen eigenthümlichen Einfluss auf die Jodreactionen aus. So, wenn die Resultate negativ ausfielen, und wir diess ausschliesslich dem Umstande zuschreiben, dass die Reagentien wie Salpetersäure und Schwefelsäure oder Chlor und unterchlorigsaurer Kalk in zu grosser Menge zugesetzt wurden, so war wohl das Vorhandensein der Schwefelverbindung der wirkliche Grund davon. Wie es uns scheint, hat dieser Umstand auch mehrere Chemiker zu der irrigen Ansicht verleitet, das Wasser enthalte kein Jod, oder dieses Princip sei darin intermittirend und zwar in sehr kurzen Zeiträumen. Bei genauer Untersuchung dieser Anschauungsweise an Ort und Stelle selbst war es mir leicht, mich von der Richtigkeit derselben zu überzeugen.

Die Quelle von Saxon kommt in der Tiefe einer Grube durch 2 Oeffnungen zu Tage, welche nahezu 500000 Liter in 24 Stunden liefern; die Grube hat 6 Fuss im Quadrat und ist ungefähr 14 bis 15 Fuss tief.

Es ist nur etliche Mal, und diess mit bedeutender Schwierigkeit, gelungen, die Grube vollständig zu leeren; so gross ist der Zufluss von Mineralwasser. Wie kann

man also glauben, dass *Unterbrechungen* von einigen Minuten und selbst einigen Stunden in einem Wasser stattfinden, welches mitten aus einer solchen Masse geschöpft worden ist, die nothwendigerweise sich gleich bleiben muss? Um eine wirkliche Intermittenz anzunehmen, müsste man die Versuche mit Wasser anstellen, welches unmittelbar bei seinem Austritt aus der Erde genommen würde, was aber hier nicht der Fall war. Erhielt man daher bisweilen negative Resultate, so hatte diess einen andern Grund, als die *vermeintliche Intermittenz.*

Nach unserer Ansicht war der Grund davon die gleichzeitige Anwesenheit des schwefelhaltigen Princips, welches die Jodreaction auf Stärkemehl paralysirte, insofern die Luft oder ein oxydirendes Agens es nicht zerstört hatte. Daraus erklärt sich das nur allmähliche Auftreten der blauen Jodverbindung, welche erst zum Vorschein kam, wenn man die Mischung einige Zeit dem Contact der Luft aussetzte oder ein oxydirendes Salz, wie z. B. übermangansaures Kali, hinzufügte. Eine solche negative Reaction vermeidet man auch, indem man das Wasser einen Augenblick mit etwas schwefelsaurem Blei schüttelt, letzteres absorbirt das schwefelhaltige Princip und die blaue Färbung kommt bei Zusatz der geeigneten Reagentien augenblicklich zum Vorschein.

Man kann daher behaupten, dass eine Unterbrechung im Jodgehalt des Wassers von Saxon unter den Umständen, wie dieselbe von einigen Chemikern angegeben worden ist, in Wirklichkeit nicht stattfinden kann. Dass das Wasser zu einer gewissen Zeit mehr oder weniger reich ist, kann vorkommen, und ist diess auch der Fall bei andern Mineralquellen in Betreff mehrerer ihrer Bestandtheile; aber dass das Jod plötzlich und vollständig ausbleibt, diess scheint uns hier nicht leicht annehmbar."

In der Aufzählung der löslichen Bestandtheile der Quelle von Saxon nimmt daher Herr Henry an: auf ein Liter eine merkliche Quantität freien oder gebundenen Schwefelwasserstoffs

Jodsalze, entsprechend einem Gehalt von 0,0937 Grm. Jod,
Bromsalze „ „ „ „ 0,0324 „ Brom.

Herr Henry sagt noch schliesslich:

„Das Mineralwasser von Saxon verändert sich nur wenig an der Luft und kann ziemlich lange in Flaschen aufbewahrt werden, ohne Veränderungen zu erleiden. Hitze übt gar keinen nachtheiligen Einfluss darauf aus, sowie auch, wenn man es in geeigneten Apparaten auf 45 oder 55° C. erhitzt.

Die Existenz jod- und bromhaltiger Bestandtheile ist unbestreitbar, und wenn der Gehalt daran einigen leichten Schwankungen unterworfen sein kann, so scheint er uns constant und durchaus nicht intermittirend, wie einige Chemiker angegeben haben.“

Bemerkungen über die Resultate des Herrn Henry.

Herr Henry glaubt nicht an die Intermittenz des Jodes, indem er geradezu behauptet, eine solche existire nicht. Alle Chemiker, welche vor ihm das Wasser von Saxon untersucht haben, haben sich also getäuscht, nicht allein in ihren qualitativen Analysen an der Quelle und im Laboratorium, sondern auch wenn sie das Jod mit den bekannten Reagentien quantitativ zu bestimmen suchten; der Schwefelwasserstoffgehalt hat die Stärkemehlreaction aufgehoben. Ich meinestheils kann nicht glauben, dass eine Anzahl Chemiker sich so vollständig und so lange geirrt haben und erlaube mir das Ergebniss meiner Analysen den Resultaten des Herrn Henry entgegenzuhalten.

Die Unterbrechung des Jodgehaltes oder Intermittenz wie sie von den Chemikern, welche vor Herrn Henry sich damit beschäftigt haben, angenommen worden ist, besteht

1) darin, dass der Jodgehalt sehr bedeutenden Schwankungen unterworfen ist, so dass in gewissen Fällen die gefundene Quantität durch 0 angegeben wurde,

2) dass diese Abweichungen in sehr nahen Zwischenräumen stattfinden.

Abweichungen im Jodgehalte.

Qualitative Analyse.

Stärkemehl.

Ich gebe zu, dass ein Gehalt von Schwefelwasserstoff oder sonst einer löslichen Schwefelverbindung die Jodreaction auf Stärkekleister verhindert; lässt man jedoch das Wasser einige Zeit an der Luft, so verschwindet die Schwefelverbindung und die Reaction kommt zum Vorschein, wie Herr Henry es auch angiebt.

Es kam mir übrigens oft vor, dass ich mit Wasser, welches frisch geschöpft in mein Laboratorium versendet worden war, selbst nach einigen Tagen keine Reaction erhalten konnte. Die schwefelhaltige Verbindung hatte nicht verschwinden können; *das Wasser verändert sich nur wenig und kann ziemlich lange in Flaschen aufbewahrt werden.*

Schüttelt man das Wasser mit ein wenig schwefelsaurem Blei, um den Schwefel zu absorbiren, so färbt sich das Bleisalz durchaus nicht, und tritt auch die Jodreaction auf Stärkemehl so wenig ein als vorher.

Lässt man ein oxydirendes Salz, wie übermangansaures Kali, darauf einwirken, so bekommt man doch immer wieder negative Resultate, selbst wenn man mit der äussersten Vorsicht zu Werke geht und die Stärkemehlreaction mit mineralischen und organischen Säuren, mit Chlor oder unterchlorigsaurem Kalk macht.

Andere Reagentien.

Wenn man dasselbe Wasser mittelst anderer Reagentien weiter untersucht, so erhält man immer wieder negative Resultate.

Chlorpalladium oder salpetersaures verursachen gar keinen Niederschlag, selbst nicht einmal eine röthliche oder braune Färbung. Wird das Wasser auf ein Drittel seines Volumens eingedampft, so kann man annehmen, dass aller Schwefelgehalt zerstört wird oder verflüchtigt ist; nichtsdestoweniger bleibt das Resultat negativ.

Wird dieselbe Operation wiederholt nach Zusatz von Kali, um das Jod zu binden, das Abdampfen des Wassers aber bis auf $\frac{1}{10}$ seines ursprünglichen Volumens fortgesetzt, so bekommt man doch keine Jodreaction.

Mit saurem salpetersauren Silber wird die Flüssigkeit blos opalescirend, anstatt dass ein klumpiger gelber Niederschlag entsteht; und man bemerkt nach einiger Zeit einen sehr schwachen Niederschlag sich bilden, welcher vollständig weiss bleibt, vorausgesetzt, dass die Operation an einem dunkeln Orte vor sich geht.

Und doch hätte ein Schwefelgehalt die Empfindlichkeit der letztgenannten Reagentien nur erhöhen müssen, anstatt sie zu vermindern.

Beschränkt man sich nicht blos darauf, den Inhalt einer Flasche, welche beständig negative Resultate lieferte, zu analysiren, sondern macht die Proben zu gleicher Zeit mit mehreren Flaschen, welche an demselben Tage, vielleicht in derselben Stunde gefüllt worden sein können, so werden vier Flaschen, die man auswählen mag, z. B. folgende Reactionen zeigen:

Erste Flasche. Das Wasser der ersten Flasche giebt mit Stärkemehl augenblicklich eine intensive blaue Färbung, wenn man die nöthige Menge verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure oder Untersalpetersäure, oder auch Chlorwasser oder Chlorkalklösung zusetzt; man kann sich leicht, ohne besondere Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, von dem Vorhandensein des Jodes überzeugen; auch wäre ein Zusatz von übermangansaurem Kali oder schwefelsaurem Blei ganz überflüssig.

Das salpetersaure oder Chlorpalladium giebt sogleich einen sehr reichlichen schwarzen Niederschlag, der sich in Form von voluminösen Flocken absetzt.

Quecksilberchlorid, Bleizucker oder ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul bringen die bekannten Jodreactionen hervor.

Saures salpetersaures Silber erzeugt augenblicklich und in grosser Menge einen klumpigen gelblichen Niederschlag.

Endlich kann auch die Jodverbindung in solcher Menge vorhanden sein, dass sich das Wasser durch blosen Zusatz einer Säure gelb färbt und der Geruch nach Jod sich entwickelt.

Zweite Flasche. Mit der zweiten Flasche bekommt man blos eine Jodreaction, wenn man alle möglichen Vorsichtsmaassregeln beobachtet. Die Stärkemehlprobe wird nur noch schwach lila oder rosa; vielleicht sieht man sich genöthigt, das Wasser bis zur Hälfte oder fast bis zur Trockenheit unter Zusatz von Kali einzudampfen, um eine deutliche Reaction zu bekommen. Ein Zusatz von schwefelsaurem Blei oder übermangansaurem Kali wird gewiss nichts zur Entdeckung eines etwaigen Jodgehaltes beitragen.

Palladiumchlorür würde vielleicht kaum eine gelbe, schwach ins Rothbraune übergehende Färbung in dem Wasser hervorbringen, erst nach einigen Tagen werden sich wenige dunkelbraune Flocken absetzen.

Salpetersaures Silber macht das Wasser opalescirend, ein Niederschlag bildet sich erst im Verlauf von mehreren Stunden. Dieser ist weiss oder ganz unmerklich gelb. Um sich zu überzeugen, dass dieser wirklich Jod enthält, müsste man ihn mittelst Schwefelsäure und Zink zerlegen.

Die übrigen Reagentien liefern alle negative Resultate.

Dritte Flasche. Eine dritte Flasche kann gar keine Jodreaction geben, selbst wenn man die 11 Proben, die Herr Henry zur Auffindung des Jods angiebt, macht, und alle Vorsichtsmaassregeln, die er empfiehlt, wie die Anwendung von schwefelsaurem Blei, übermangansaurem Kali, Abdampfen des Wassers u. s. w. aufs Sorgfältigste beobachtet. Uebrigens enthält das Wasser doch Spuren von Jod, die sich durch das Kale'sche Verfahren nachweisen lassen.

Vierte Flasche. Mit einer vierten Flasche endlich führen alle Untersuchungen zu keinem Resultate; alle Versuche und wenn sie auch mit noch so grosser Genauigkeit gemacht werden, sind nicht im Stande einen Jodgehalt nachzuweisen.

Zwischen den verschiedenen Graden von Intensität der angeführten Reactionen kann man eine Masse Zwischenstufen wahrnehmen, zum Beweis, dass der Jodgehalt bedeutenden Schwankungen unterworfen ist.

Man kann unmöglich annehmen, dass die Gegenwart von Schwefelwasserstoff verhindere, das Jod nachzuweisen, da es ja auch nicht gelingt, wenn man dieses Princip, wie es Herr Henry angegeben, entfernt oder zerstört.

Der Jodgehalt ist so bedeutend, nach der Analyse dieses Chemikers 0,0937 Grm. auf ein Liter, dass er doch unmöglich geübten Chemikern, wie die Herren Rivier, v. Fellenberg, Brauns u. A. ganz entgehen kann. Unerklärlich ist auch, dass das eine Mal das schwefelhaltige Princip die Reactionen momentan mehr oder weniger vollständig verhindert, während es ein anderes Mal durchaus gar keinen Einfluss darauf ausübt, und einen Gehalt an Jod augenblicklich nachweisen lässt.

Enthält das Wasser vielleicht nicht beständig diese Schwefelverbindung? Ziehe ich darüber das Ergebniss der Analysen zu Rathe, welche vor Herrn Henry von verschiedenen Chemikern gemacht worden sind, so sehe ich mich veranlasst, die Frage aufzuwerfen, ob es überhaupt nicht ein Irrthum ist, eine Schwefelverbindung unter die Bestandtheile dieses Wassers zu rechnen; denn ich habe eine solche noch nie beobachtet, finde sie auch in keiner der erwähnten Abhandlungen angeführt. Und doch ist ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, selbst wenn er in ganz geringer Menge vorhanden ist, sehr leicht zu erkennen.

Sammelt man den Silberniederschlag und reducirt ihn mittelst Zink und Schwefelsäure, so müsste jedes Mal eine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas stattfinden.

Allerdings war damals, als ich in Saxon war, die Quelle noch nicht überdeckt, wie sie jetzt ist, so dass ich durchaus heinen Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkt habe; dagegen haben mehrere meiner Freunde, die zu verschiedenen Malen dort waren, denselben nie wahrnehmen können, selbst als sie von dessen vermeintlicher Existenz unterrichtet waren.

Quantitative Analyse.

So gross die Abweichungen in der Intensität der Jodreactionen bei einer qualitativen Analyse sind, so gross sind sie auch, wenn man zur quantitativen Bestimmung schreitet. Herr Henry glaubt wahrscheinlich, dass die Chemiker, welche das Wasser von Saxon analysirten, sich darauf beschränkt haben, die Amylumreaction zu machen und schreibt die Erfolglosigkeit derselben der Einwirkung der Schwefelverbindung auf das Jodamylum zu.

Anders verhält es sich jedoch, wenn man das Jod mittelst Palladiums oder salpetersauren Silbers niederschlägt und aus dem Gewichte der betreffenden Niederschläge das des Jods und Chlors berechnet, indem man zu gleicher Zeit etwa vorhandenes Brom quantitativ bestimmt.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Palladium oder dem Silber, wird also das Gewicht des Niederschlages erhöhen und folglich den Jodgehalt grösser angeben, als er in Wirklichkeit ist.

Indessen finden doch die Herren Rivier und v. Fellenberg einen Jodgehalt, der im Verhältniss von 1 zu 4 schwankt; Herr Brauns findet ihn im Verhältniss von 1 zu 44; die Herren Heidepriem und Poselger von 1 zu 3 in Wasser, welches ihnen zugesendet wurde; ich endlich das Verhältniss von 1 zu 10.

Fasse ich alle Analysen, die ich angeführt habe, zusammen, so ergiebt sich das Verhältniss von 1 zu 99, wobei ich diejenigen Proben unberücksichtigt lasse, welche als Resultat für den Jodgehalt 0 angegeben haben.

Die Herren Rivier und v. Fellenberg haben erklärt, dass die Zahl, welche das negative Resultat der Jodreaction ausdrückt, einem Jodgehalt von ungefähr 0,005 Grm. auf ein Kilogrm. Wasser entspricht.

Wenn ich im Vorhergehenden den Jodgehalt gleich 0 bezeichnet habe, so habe ich durchaus nicht damit sagen wollen, dass das Wasser gar kein Jod enthalte, sondern natürlich nur, dass die Quantität desselben so unbedeutend

sei, dass sie mit den Verfahren, deren ich mich bedient habe, nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Komme ich auf die 4 Flaschen zurück, von denen ich angenommen habe, sie haben zu qualitativen Versuchen gedient, so finde ich: dass der Jodgehalt der ersten Flasche sich auf 0,148 Grm. per Liter beläuft: das Gewicht lässt sich ganz genau bestimmen, wenn man das Jodpalladium in Jodsilber umwandelt; dass die zweite Flasche eine kaum noch wägbare Quantität Jod enthält, während die dritte ebenso wie die vierte kein Jod mehr ergiebt.

Ueber den Zeitabstand in den Schwankungen.

Ich habe nur wenige Worte zu sagen über den Zeitabstand, in welchem die Schwankungen des Jodgehaltes auftreten.

Die Differenzen in den oben angeführten Reactionen und die Abweichungen in den Quantitäten des Jodes trifft man in Wasser, welches in sehr kurzen Zwischenräumen am gleichen Tage und oft sogar in der nämlichen Stunde geschöpft worden ist.

Der gänzliche Mangel an Uebereinstimmung, welcher zwischen den Resultaten des Herrn Henry und denjenigen, welche ich vor ihm erhalten hatte, herrscht, erheischt neue Untersuchungen.

Gegenüber einer wissenschaftlichen Autorität, wie der des Herrn Henry, nahm ich keinen Anstand zu glauben, dass ich mich mit den übrigen Chemikern geirrt hatte, und da somit alle meine früheren Analysen sich als ungültig ergaben, wollte ich eine Reihe neuer Versuche machen, wobei ich mir vornahm, meine Untersuchungen so weit auszudehnen, dass ich dadurch definitiv über die Zusammensetzung des Wassers von Saxon ins Klare komme.

Vor Allem musste ich mich überzeugen, … Wasser beständig und ohne Unterbrechung J… und entschloss mich, darüber zahlreiche V… machen, dieselben auf verschiedene Art zu w… und mich dabei solcher Verfahren zu bedienen, …

wenn auch noch so geringen Jodgehalt nachweisen lassen. Zugleich wollte ich eine grosse Zahl quantitativer Bestimmungen machen, um mehr oder weniger deutliche Schwankungen zu beweisen, wobei ich meine Aufmerksamkeit darauf richtete, das Wasser unter ganz abweichenden Umständen zu schöpfen.

Das Ergebniss dieser Versuche soll nun in dieser Abhandlung mitgetheilt werden. Diese lassen sich in 5 Reihen theilen:

Die drei ersten beziehen sich auf Wasser, welches zu drei verschiedenen Zeiten geschöpft worden ist. Die vierte begreift die Analysen des Wassers, welches von der Badeanstalt in Saxon der hiesigen Niederlage zum Verkauf zugesandt worden ist.

Für die fünfte Reihe habe ich eine kleine mir noch übrig gebliebene Quantität von dem Wasser benutzt, welches ich analysirt hatte, ehe Herr Henry seine Abhandlung veröffentlichte. Dieses Wasser war von verschiedenen Personen und zu verschiedenen Zeiten geschöpft worden, und hatte mir jene Resultate geliefert, welche ich früher bekannt gemacht habe.

Ich habe diejenigen Stoffe aufgesucht und quantitativ bestimmt, welche mit Jod in Beziehung stehen können, nämlich Chlor, Brom, Kalk, Bittererde und Eisenoxyd; im zweiten Theil dieser Abhandlung sollen sodann die Untersuchungen über die übrigen Bestandtheile erörtert werden.

Findet sich das Jod an Bittererde oder Kalk, oder an beide zugleich gebunden, so müssen die quantitativen Bestimmungen dieser Basen mit denen des Jodes übereinstimmen. Die ziemlich leichte Zersetzung des Jodsalzes, die Vergleichung der Quantitäten der verschiedenen Basen, welche sich in dem Wasser finden, die Art, wie das Jod in der Cargnieule gebunden ist, so wie die Versuche des Herrn Henry zeigen, dass das Jod als Jodcalcium und Jodmagnesium vorhanden sein muss. Vielleicht steht auch die Quantität des Eisenoxyds in Beziehung zu der des Jodes.

Das Brom ist häufig in Begleitung des Jodes.

Schliesslich habe ich auch sorgfältige Untersuchungen über freien und gebundenen Schwefelwasserstoff gemacht.

Ueber die verschiedene Empfindlichkeit der Jodreagentien.

Die hauptsächlichsten Reagentien auf Jod, deren ich mich bedient habe, sind:

Stärkemehl, als das empfindlichste,

Palladium (die Chlorverbindung oder salpetersaures) sowie

salpetersaures Silber, da diese behufs der quantitativen Bestimmung die genauesten Resultate liefern.

Es waren einige Versuche unumgänglich nothwendig um den Grad der Empfindlichkeit kennen zu lernen, welchen ich in meinen Untersuchungen erreichte. Eine sehr bequeme Methode, die Stärkemehlprobe zu machen, welche ganz genaue Resultate liefert, ist die, welche Herr Prof. Cantu angegeben hat. Man giesst die Flüssigkeit, welche man analysiren will, in einen Probircylinder nebst einer angemessenen Quantität verdünnten Stärkekleisters, dann lässt man mittelst eines Trichters, dessen Röhre in eine Spitze ausgezogen ist, eine gewisse Quantität concentrirter Schwefelsäure, welche zuvor mit einem gleichen Volumen Chlorwasser gemengt worden ist, auf den Boden des Cylinders gelangen. Die zwei Flüssigkeiten mischen sich nur langsam von Schichte zu Schichte und von unten nach oben, so dass eine Schichte vorhanden ist, in welcher das Chlor nicht im Ueberschuss zum Jod ist. Die Reaction dauert ziemlich lange und ist empfindlicher, als wenn die Mischung von oben nach unten vor sich geht. Nöthigenfalls lässt sich das Chlorwasser durch Salpetersäure ersetzen.

Titrirte Lösungen von Jodkalium in destillirtem Wasser gaben, wenn man nur die wirkliche Quantität Jod berechnet, auf diese Weise folgende Reactionen:

Eine Lösung von	$\frac{1}{500000}$	Verdünnung	färbt sich sehr deutlich lila.
„ „	$\frac{1}{600000}$	„	färbt sich noch wahrnehmbar lila.

Eine Lösung von $\frac{1}{750000}$ Verdünnung giebt eine zweifelhafte Reaction.
" " " $\frac{1}{1000000}$ " giebt keine Reaction.

Folglich nehme ich das Verhältniss von $\frac{1}{600000}$ als das schwächste an, welches ich nach dieser Methode in den meisten meiner Versuche direct in dem Wasser nachweisen konnte. Diese Zahl entspricht 0,00167 Jod auf ein Liter, und da man auf ein Gramm Flüssigkeit reagiren kann, so ist das absolute Gewicht Jods, welches nachgewiesen werden kann, 0,00000167 Grm.

Während eine Lösung von $\frac{1}{500000}$ Verdünnung noch sehr deutliche Reactionen mit Chlor liefert, geben salpetersaures Silber und Palladiumchlorür gar keinen Niederschlag.

Unter gewissen Umständen findet sich das Jod theilweise frei und in Lösung im Wasser von Saxon.

Eine wässrige Lösung von $\frac{1}{100000}$ Verdünnung besitzt zuerst eine gelbliche Färbung, welche aber nach 24 Stunden verschwindet, während das Wasser einen sehr deutlichen safranartigen Geruch behält und mit Stärkemehl blau wird. Verdünnt man aber auf $\frac{1}{500000}$, so ist die Lösung geruch- und farblos und die Färbung mit Stärkemehl ist sehr zweifelhaft.

Ich hatte meine Arbeit über das Wasser von Saxon beendigt, als ich im vergangenen Februar einige Versuche, machte, um den Grad der Empfindlichkeit zu finden, welcher mit dem Verfahren der Herren Prof. Kale und Latini erreicht werden kann; und ich konnte mich sogleich überzeugen, dass es von äusserster Empfindlichkeit ist und das des Herrn Prof. Cantu weit hinter sich lässt.

Nach dieser Methode giesst man 3 oder 4 Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit in eine kleine Porcellanschale, fügt ganz wenig gepulvertes Stärkemehl zu und erhitzt, bis das Stärkemehl aufquillt. Hierauf lässt man das Gemenge vorsichtig bei niedriger Temperatur trocknen, nach dem Erkalten berührt man das getrocknete Stärkemehl mit einem mit Salzsäure benetzten Glasstab. Die blaue oder lila Farbe kommt sogleich oder sehr schnell

zum Vorschein. Wenn man will, lässt sich die Salzsäure auch durch Salpetersäure ersetzen; die Reaction ist aber weniger empfindlich.

Die Gegenwart einer unterschwefligen oder schwefligen Verbindung verhindert vollständig diese Reaction. Diese Salze lassen sich beseitigen, indem man die Flüssigkeit bei möglichst schwacher Hitze zur Trockne abdampft, den Rückstand mit absolutem Weingeist behandelt, die alkoholische Lösung verdampft, hierauf 3 oder 4 Tropfen Wasser und dann Stärkemehl zusetzt. Ich habe Versuche gemacht mit titrirten Lösungen von Jodkalium, um die Empfindlichkeit dieses Verfahrens zu erkennen, und fand, dass

bei $\frac{1}{500000}$ Verdünnung eine sehr deutliche und augenblickliche Färbung eintritt,
" $\frac{1}{750000}$ " ebenfalls,
" $\frac{1}{1000000}$ " sehr deutliche Färbung,
" $\frac{1}{1200000}$ " ebenfalls,
" $\frac{1}{1500000}$ " eine lila violette, aber nicht augenblicklichliche Färbung,
" $\frac{1}{2000000}$ " lila und langsam,
" $\frac{1}{3000000}$ " noch merklich lila, langsam,
" $\frac{1}{4000000}$ " ebenfalls, sehr langsam.

Da diese Reactionen mit 3 oder 4 Tropfen Flüssigkeit, nämlich 0,20 Grm., gemacht wurden, so ergiebt sich daraus, dass die Quantität Jods, welches sich direct nachweisen lässt, $\frac{1}{20000000}$ Grm. oder 0,00000005 Grm. ist.

Sowohl mittelst dieses Verfahrens als nach den andern lassen sich noch viel geringere Dosen Jods nachweisen, wenn man das Wasser eindampft, um die löslichen Bestandtheile zu concentriren.

Man sieht daraus, dass das Stärkemehl das wahre Reagens auf Jod bleibt, auch zweifle ich gar nicht, dass, wenn man noch mehr Vorsichtsmaassregeln beobachtet, eine noch weit grössere Empfindlichkeit als die von mir angegebene, erreicht werden kann.

Ich beeilte mich, die Kale'sche Methode auf das mir noch übrig gebliebene Wasser anzuwenden. Diess waren

blos noch 9 Flaschen, in denen es mir unmöglich gewesen war Jod zu entdecken. Die erhaltenen Resultate werden im Detail der analytischen Operationen folgen.

Neue Untersuchungen über das Jod in der Quelle von Saxon.

Alle Zahlen, welche im Folgenden angegeben sind, beziehen sich auf ein Kilogramm Wasser.

Erste Reihe von Versuchen.

Das Wasser wurde den 15. November 1856 geschöpft.

Die Quelle befindet sich in einem Gartenhäuschen, in dessen Mitte einige Stufen zu einem Behälter führen, der auf 0,85 Meter Tiefe einen Meter im Gevierte hat. Auf dem Boden dieses Behälters bemerkt man eine 0,25 Meter breite und 0,40 Meter lange Oeffnung, welche die Mündung einer 4,5 Meter tiefen Grube ist, in deren Grunde die Quelle durch eine breite Felsspalte hervorquillt. An der Seite dieser Grube ist eine Oeffnung angebracht, durch welche das Wasser vermittelst hölzerner Röhren, welche einen Meter unter der Erde gelegt sind, in die Badeanstalt geleitet wird. Der Ueberschuss füllt den Wasserbehälter, aus welchem das Wasser durch einen Canal in die Rhone abläuft.

Den 15. November war der Canal ganz trocken, der Wasserbehälter vollständig leer, und das nur spärlich vorhandene Wasser in der Grube lief alles durch die Röhrenleitung in die Anstalt ab. Der Nordwird ging, es hatte jedoch die vorhergehenden Tage geregnet und geschneit.

Das Wasser hatte an der Quelle 24° C., und an einem der Hahnen der Anstalt 21°, bei einer äussern Temperatur von nur 1 bis 2° C.

Während anderthalb Stunden wurden 20 Stärkemehlproben an der Quelle gemacht, wovon 9 einen Jodgehalt ergaben, während 11 negative Resultate lieferten.

Zwei Proben, welche mit Wasser aus einem der Hahnen in der Anstalt gemacht wurden, gaben keine Jodreactionen.

Vier Flaschen wurden gegen 10 Uhr an der Quelle gefüllt.

Sieben Flaschen zwischen 7 und 8 Uhr an dem Hahne; sie wurden mir sogleich zugesandt und blieben an einem kühlen Orte liegen; die Versuche begann ich erst nach 3 Monaten.

Wasser von der Quelle (4 Flaschen).

Erste Flasche. Das Wasser war vollkommen klar und geruchlos. Ein mit essigsaurem Blei getränkter Papierstreifen, welchen man in den Hals der Flasche zwischen den Kork und die Oberfläche des Wassers brachte, blieb farblos, selbst nach einigen Tagen. Die Stärkemehlprobe ergab augenblicklich eine deutliche Reaction. Salpetersaures Silber erzeugte einen reichlichen gelben Niederschlag, salpetersaures Palladium augenblicklich einen starken braunschwarzen Niederschlag.

Jod, Brom, Chlor.

Saures salpetersaures Silber lieferte für die drei Silbersalze: 0,4766 Grm.

Bei der Reduction dieses Salzes mittelst Zink und Schwefelsäure gab sich kein Schwefelwasserstoff zu erkennen.

Andererseits lieferte salpetersaures Palladium an Jod: 0,2257 Grm.

Diess entspricht	0,4189	Grm. Jodsilber.
Nach dem Jod wurden Chlor und Brom getrennt und lieferten mit Silber	0,0330	„
zusammen	0,4519	„

Der nichtjodhaltige Niederschag ist weiss und entspricht im Maximum einem Gehalt an Chlor 0,008
oder an Brom 0,014

Kalk und Bittererde.

Der Kalk wurde mittelst oxalsauren Ammoniaks niedergeschlagen, nachdem zuvor die durch Ammoniak fällbaren Substanzen entfernt worden waren. Behufs der Be-

stimmung der Bittererde wurde das Wasser eingedampft und sodann mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak gefällt.

Es wurde gefunden 0,1613 Grm. Kalk und
0,1344 „ Bittererde.

Zweite Flasche. Das Wasser war klar, hatte sich jedoch schwach gelb gefärbt und verbreitete einen sehr starken Geruch nach Safran.

Bleipapier gab keine merkliche Reaction. Mit Stärkekleister bestrichenes Papier färbte sich blau. Stärkemehl erzeugte in dem Wasser eine blaue Färbung ohne Zusatz von Säure. Durch Zusatz einer Säure wurde die blaue Farbe noch intensiver. Nach 14 Tagen hatte das Wasser dieser Flasche Farbe und Geruch verloren, während die Stärkemehlprobe das Vorhandensein von gebundenem Jod nachwiess. Es hatte sich also das Jodsalz theilweise zersetzt.

Unmittelbar nach Oeffnung der Flasche wurde salpetersaures Silber zugesetzt, der Geruch nach Safran verschwand und es entstand ein schwacher gelblicher Niederschlag, welcher 0,0933 Grm. Silber entsprach. Bei der Reduction dieses Salzes mittelst Zink und Schwefelsäure entwickelte sich durchaus kein Schwefelwasserstoffgas.

Mit salpetersaurem Palladium färbte sich die Flüssigkeit braun; nach einigen Tagen setzte sich Jodpalladium ab mit einem Jodgehalt von 0,0328 Grm., was
0,0608 Grm. Jodsilber entspricht.

Eine Wiederholung dieser Operation mit Palladiumchlorür bestätigte dieses Resultat.

Nach Ausfällung des Jodes erzeugte salpetersaures Silber einen Silberniederschlag von
0,0330 Grm.
zusammen 0,0938 Grm.

Kalk und Bittererde.

Es wurde gefunden 0,1576 Grm. Kalk und
0,1124 „ Bittererde.

Dritte Flasche. Das Wasser dieser Flasche stimmte in Beziehung auf Eigenschaften und Reactionen mit dem der zweiten überein, ein Theil des Jodes fand sich im freien Zustand gelöst.

Jod.

Salpetersaures Palladium erzeugte eine dunkelbraune Färbung; erst nach einigen Tagen setzten sich schwarze Flocken ab.

Sie enthielten an Jod 0,0292 Grm.

Kalk und Bittererde.

Es wurde gefunden: 0,1426 Grm. Kalk und
0,0635 „ Bittererde.

Vierte Flasche. Dieses Wasser war farblos, hatte einen schwachen erdigen Geruch und gab gar keine Reaction, weder mit Blei- und Stärkepapier, noch mit Stärkekleister, selbst nicht nach Behandlung mit übermangansaurem Kali.

Jod, Brom, Chlor.

Salpetersaures Palladium erzeugte eine strohgelbe Färbung dagegen nicht den geringsten Niederschlag. Salpetersaures Silber lieferte einen Niederschlag im Gewicht von 0,0433 Grm. Bei der Reduction mittelst Zink und Schwefelsäure gab sich kein Schwefelwasserstoff zu erkennen, und nach Abscheidung des schwefelsauren Zinks erhielt man mit Stärkemehl gar keine Reaction. Das Wasser wurde bei gelinder Temperatur auf ein Viertel seines Volumens eingedampft, gab aber auch dann weder mit Stärkemehl noch mit Palladiumchlorür eine Reaction.

Kalk und Bittererde.

Das Wasser enthielt 0,1351 Grm. Kalk und
0,0611 „ Bittererde.

Wasser vom Hahne der Badeanstalt (7 Flaschen).

Mit allen diesen Flaschen wurden abgesonderte Proben gemacht. Das Wasser war in allen geruchlos oder hatte einen schwachen erdigen Geruch, während sich von einem Geruch nach Schwefel gar nichts wahrnehmen liess.

Bleipapier veränderte sich nicht weder vor, noch nach Zusatz einer Säure.

Salpetersaures Silber erzeugte einen unbedeutenden vollständig weissen Niederschlag.

Salpetersaures Palladium machte die Flüssigkeit gelblich, ein Niederschlag entstand jedoch nicht, selbst nach mehreren Tagen.

Die Stärkemehlprobe blieb farblos. Ein mit Stärkekleister getränkter Papierstreifen wurde in dem leeren Theil eines Glases, welches eine Mischung des zu untersuchenden Wassers und Schwefelsäure enthielt, aufgehängt; es trat keine Färbung ein.

Das Wasser der zweiten Flasche, ebenso auch das der dritten wurde nach Zusatz von Kali auf ein Zehntel seines Gewichtes eingedampft; die Reactionen mit Stärkemehl und Palladiumchlorür fielen aber negativ aus; salpetersaures Silber lieferte nur einen schwachen weissen Niederschlag.

Das Wasser der vierten Flasche gab mit salpetersaurem Silber einen schwachen weissen Niederschlag,

welcher 0,0389 Grm. Chlorsilber enthielt, was
0,0096 „ Chlor entspricht.

Das Volumen des Silberniederschlages war bei den sieben Flaschen nahezu gleich.

Das Wasser der fünften Flasche, welches ohne irgend einen Zusatz bei gelinder Temperatur auf ein Drittel seines Volumens eingedampft wurde, gab keine Jodreaction mit Stärkemehl.

Am Ende des Jahres 1858 hatte ich von den sieben Flaschen noch ungefähr drei Liter übrig, welche ich auf $\frac{1}{200}$ ihres Gewichts eindampfte unter Zusatz eines Ueberschusses von kaustischem Kali. Die Versuche auf Jod fielen auch negativ aus. Der unlösliche Absatz enthielt nur Spuren von Eisenoxyd. Die fünfte Reihe wird mir Veranlassung geben, nachzuweisen, dass sich jodhaltiges Wasser sehr lange conservirt, und dass Flaschen, die oft geöffnet wurden, selbst noch nach mehreren Jahren Jod enthielten.

Resumé der Versuche der ersten Reihe.

Die Quelle liefert eine sehr geringe Menge Wasser. Es enthält keinen Schwefelwasserstoff. Der Gehalt an

Brom, wenn es wirklich vorhanden ist, ebenso der an Chlor ist ganz unbedeutend.

Wasser von der Quelle.

Der Jodgehalt schwankt zwischen 0,2257 Grm. und einer Quantität, welche unter 0,00167 liegt; diess entspricht dem Verhältniss von 140 zu 1. Die Schwankungen finden innerhalb weniger Minuten statt.

Das angegebene Maximum wurde noch nie im Wasser von Saxon gefunden.

Das Jod geht theilweise vom gebundenen in den freien Zustand über.

Die Quantität des Kalks bleibt sich ziemlich gleich, die der Bittererde nimmt zugleich mit der des Jods ab.

Wasser von dem Hahnen.

Es lässt sich kein Jod darin nachweisen; die Proben welche nach Eindampfung des Wassers gemacht wurden, zeigen, dass es nicht einmal 0,000008 Grm. Jod enthält.

Von Eisen finden sich nur Spuren.

Zweite Reihe von Versuchen.

Das Wasser wurde den 17. Mai 1857 geschöpft.

Die Umstände, in denen sich die Quelle befand, waren genau dieselben, wie am 15. Novbr. des vorhergehenden Jahres; alles Wasser, welches die Quelle lieferte, lief in die Badeanstalt ab.

Seit dem 11. Mai war das Wetter beständig schön, nur an einem einzigen Tage hatte es während einiger Stunden geregnet.

Den 17. schwankte die äussere Temperatur zwischen 16 und 22° C.

Von Morgens 7 Uhr bis Nachmittags 2 Uhr hatte man keine Gasblase aus dem Wasser treten sehen, selbst nicht, wenn man in dem auf dem Boden der Grube befindlichen Kies rührte.

Es wurden innerhalb 7 Stunden 27 Proben mit Stärkekleister gemacht, wovon nicht eine einen Gehalt an Jod nachwies.

Auf dem Tische des Häuschens befanden sich 10 offene Flaschen, welche Wasser aus der Quelle enthalten hatten, wovon in jeder noch etwa 12 Tropfen geblieben waren. Jeder dieser Reste wurde abgesondert geprüft und färbte sich mit Stärkekleister stark blau.

Bemerkenswerth ist, dass, nachdem eine mit etwa 250 Grm. Wasser gemachte Probe kein Resultat geliefert hatte, ein einziger Tropfen, welcher aus einer jener Flaschen zugesetzt wurde, eine deutliche Färbung hervorbrachte, ein Viertelstropfen erzeugte noch in der ganzen Flüssigkeit eine lilafarbene Reaction.

Um 7½ Uhr Morgens wurden zwei Proben mit Wasser aus einem der Hähne gemacht, sie lieferten negative Resultate.

Es wurden 12 Flaschen zwischen 7 und 2 Uhr an der Quelle und 2 Flaschen zwischen 9½ und 11½ Uhr am Hahnen gefüllt. Diese Flaschen wurden mir sogleich zugesandt, worauf ich meine Versuche begann.

Wasser von der Quelle (12 Flaschen).

Ich untersuchte zuerst die 9 ersten Flaschen, welche zwischen 8¾ und 1 Uhr, sodann die 3 Flaschen, welche von 1¾ bis ½3 gefüllt worden sind, da dieselben nach ihrem Verhalten zu den Reagentien zwei Gruppen bilden.

Erste Flasche. Das Wasser war durchsichtig, geschmack-, geruch- und farblos. Es veränderte weder Blei-, Curcuma- oder Lakmuspapier, noch mit Stärkekleister bestrichenes Papier.

Stärkekleister lieferte keine Reaction, selbst nach Zusatz von übermangansaurem Kali, oder nachdem man das Wasser in Berührung mit etwas schwefelsaurem Blei gebracht hatte; letzteres blieb vollständig weiss.

Salpetersaures Silber brachte einen ganz weissen Niederschlag hervor, welcher 0,0467 Grm. wog. Während der Reduction mittelst Zinks und Schwefelsäure entwickelte sich kein Schwefelwasserstoff.

Salpetersaures Palladium erzeugte, jedoch erst nach 8 Tagen, einen beinahe unmerklichen gelblich grauen Niederschlag.

Die folgenden 6 Flaschen verhielten sich genau, wie die erste. Um den Niederschlag in hinreichender Quantität zu erhalten, wurde derselbe von 6 Flaschen gesammelt und mit Braunstein und Salzsäure behandelt; es entwickelten sich aber weder violette Dämpfe, noch brachte Stärkekleister in dem Destillate eine Reaction hervor.

Dieser Niederschlag bestand also nicht aus Jodpalladium, sondern er ist, wie ich durch andere Versuche gefunden habe, das Product der Einwirkung des Palladiumsalzes auf eine organische Materie, welche das Wasser von Saxon in geringer Menge enthält.

Das Wasser, welches mit Palladium behandelt worden war, gab mit salpetersaurem Silber noch eine Fällung, das Gewicht des Niederschlags belief sich wieder genau auf 0,0467 Grm.

Wasser, welches auf ein Drittel seines Volumens eingedampft worden war, gab weder mit Stärkemehl noch mit Palladium eine Reaction.

Dasselbe fand statt, wenn man unter Zusatz eines Ueberschusses von kaustischem Kali eine gewisse Menge Wasser auf ein Zehntel seines Gewichtes eindampfte; die Proben mit Stärkekleister, selbst wenn man übermangansaures Kali zufügte, mit salpetersaurem Palladium und Silber blieben erfolglos.

Der trockne Rückstand des eingedampften Wassers war weiss und enthielt wenig oder gar kein Eisen.

Die nämlichen Eigenschaften und Reactionen zeigten die folgenden 5 Flaschen mit dem einzigen Unterschied, dass das Gewicht des Silberniederschlags für die zweite und vierte Flasche sich auf 0,0467 Grm. belief, während es für die dritte, fünfte und sechste blos 0,0433 Grm. betrug.

Zwei Monate später war mir von der zweiten Flasche etwa noch ein Dritttheil ihres Inhalts geblieben, sie war nicht gut verschlossen. Wäre mir also ein Gehalt an Schwefelwasserstoff entgangen, so hätte dieses Gas entweichen oder sich an der Luft zersetzen müssen, so dass ein Gehalt an Jod ohne Schwierigkeit hätte nachgewiesen werden können.

Umsonst machte ich die 11 Proben, die Herr Henry angegeben hat, und zwar auf verschiedene Weise, konnte aber unmöglich Jod entdecken. Und doch genügte ein einziger Tropfen Wasser vom Jahr 1852, der nach jedem Versuche zugesetzt wurde, eine ganz deutliche Jodreaction hervorzubringen.

Das Wasser der zweiten Flasche hätte ein unterschwefligsaures Salz enthalten können; in Rücksicht darauf beobachtete ich aber die nöthigen Vorsichtsmaassregeln und hätte daher einen etwaigen Jodgehalt ganz bestimmt auffinden müssen.

Mit dem Wasser der siebenten, achten und neunten Flasche wurden ebenfalls wiederholt und auf verschiedene Weise Proben gemacht, um Jod aufzufinden, aber alle blieben erfolglos.

Die siebente enthielt an Kalk 0,1538 Grm.
an Bittererde 0,0708 „

Die achte lieferte einen Silberniederschlag
im Gewicht von 0,0400 Grm.
was einem Chlorgehalt von 0,0098 „ entspricht, da kein Brom darin enthalten war.

Eine ziemlich grosse Quantität Wasser aus der neunten Flasche wurde unter Zusatz von kaustischem Kali zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Alkohol von 98⁰ behandelt. Diese Lösung war gelblich und enthielt wenigstens zum Theil die im Wasser befindliche organische Materie, aber durchaus kein Jod. Der im Weingeist unlösliche Antheil enthielt Spuren von Eisen.

Die verschiedenen Reste aus den 9 untersuchten Flaschen wurden gesammelt, mit Kali zur Trockne abgedampft, der Rückstand geglüht und sodann mit Wasser behandelt; diese Lösung lieferte weder mit Stärkemehl noch mit Palladium eine Reaction. Auch Brom konnte nicht vorhanden sein, denn wenn man genannte Lösung mit Stärkekleister und Aether mengte und durch diese Mischung einen Strom Chlorgas gehen liess, so blieb der Aether ganz farblos.

Der Inhalt der zehnten, elften und zwölften Flasche verhielt sich im Allgemeinen wie der der vorhergehenden.

Proben mit Palladium oder Stärkemehl, selbst nach vorhergehender Behandlung mit übermangansaurem Kali oder schwefelsaurem Blei, konnten kein Jod nachweisen.

Dampfte man aber den Inhalt einer dieser Flaschen unter Zusatz von Kali zur Trockne ab, behandelte den Rückstand mit Alkohol und führte sodann diese geistige Lösung in eine wässrige über, so gab sich nach dem Verfahren des Herrn Cantu ein Gehalt an Jod durch eine schwach rosafarbene Reaction zu erkennen. Und da zu der Probe, mit welcher diese Reaction gemacht wurde, genau der hundertste Theil des abgedampften Wassers genommen wurde, so kann folglich die Menge Jod, welche in 1000 Grm. Wasser enthalten ist, auf 0,0000167 oder 0,00002 Grm. geschätzt werden.

Der gleiche Versuch wurde mit den zwei andern Flaschen wiederholt, und das Ergebniss davon war genau dasselbe.

Bemerkenswerth ist, dass das Wasser der zehnten Flasche, nachdem es bei niedriger Temperatur ohne Zusatz von Kali zur Trockne abgedampft und der Rückstand auf die angegebene Weise mit Alkohol behandelt worden war, auch noch eine schwache Jodreaction lieferte.

Im Uebrigen gab das Wasser dieser drei Flaschen noch folgende Resultate:

Die zehnte Flasche enthielt an Kalk	0,1501	Grm.
an Bittererde	0,0770	„

In der zehnten und zwölften Flasche habe ich Spuren von Eisen aufgefunden.

Was endlich die elfte betrifft, so lieferte dieselbe einen Silberniederschlag im Gewicht von 0,0400 Grm.

Mischte man das Wasser mit klarem verdünnten Stärkekleister, so fand keine Färbung statt und auch keine Fällung, wenn man einen Strom von Kohlensäuregas durch die Mischung gehen liess.

Wasser vom Hahne (2 Flaschen).

Eine dieser Flaschen entwickelte beim Oeffnen einen schwachen Geruch nach Schwefel, der aber schnell verschwand.

Die Stärkemehlproben gaben lauter negative Resultate. Wenn man jedoch das Wasser abdampfte und auf die angegebene Weise weiter behandelte, so gelang es einen Jodgehalt nachzuweisen, welcher aber nicht grösser war, als der in den Flaschen 10, 11 und 12 von der Quelle gefundene.

Resumé der Versuche der zweiten Reihe.

Wasser von der Quelle.

Die Wassermenge, welche die Quelle zu Tage fördert, ist nicht beträchtlich und überschreitet nicht 100 Liter in der Minute.

Am 17. Mai 1857 ist es mir von Morgens 7 Uhr bis Nachmittags 1 Uhr unmöglich gewesen, in dem Wasser, welches aus der Grube geschöpft wurde, einen Jodgehalt nachzuweisen.

Gegen 2 Uhr kommt etwas Jod zum Vorschein, aber die Menge desselben übersteigt nicht 0,00002 Grm. auf ein Kilogrm. Wasser. Am nämlichen Tage enthielt im Laufe des Vormittags das Wasser in der Badeanstalt Spuren von Jod.

Ein Gehalt von freiem oder gebundenem Schwefelwasserstoff kann, mit Ausnahme einer Flasche, nicht nachgewiesen werden. Hier scheint aber dieses Gas dadurch sich gebildet zu haben, dass in den drei Monaten, während welchen das Wasser aufbewahrt worden war, die schwefelsauren Salze auf die in dem Wasser gelöste organische Materie eingewirkt haben, eine Erscheinung, die häufig bei Mineralwässern vorkommt.

Die Versuche, die an der Quelle gemacht worden sind, beweisen, dass ein schwefelhaltiges Princip nicht zu den wesentlichen Bestandtheilen dieses Wassers gehört; denn dieses müsste die Stärkemehlreaction verhindern, welche doch im Augenblick zum Vorschein kommt, wenn man eine fast unmerkliche Quantität Jod in Form von Jodwasser zusetzt.

Der Bromgehalt ist ganz unmerklich.

Das Gewicht des Chlorsilbers, welches durch Fällen vermittelst salpetersauren Silbers erhalten worden ist,

schwankt zwischen 0,0467, 0,0433 und 0,0400 Grm., was einem Chlorgehalt von 0,0115 bis 0,0099 Grm. entspricht.

Diese Differenzen sind so unbedeutend, dass sie, wenn sie auf Irrungen beruhen, leicht zulässlich sind.

Der Kalk wiegt 0,1538 bis 0,1501 Grm.
Die Bittererde wiegt 0,0708 „ 0,0770 „

Von Eisen findet man nur Spuren.

Ohne grosse Schwierigkeit kann man sich von dem Vorhandensein einer im Wasser gelösten organischen Materie überzeugen.

Es ist unmöglich, auch nur die geringste Gasentwickelung an der Quelle wahrzunehmen.

Dritte Reihe von Versuchen.

Die Versuche, welche an der Quelle und mit von Saxon mitgenommenem Wasser gemacht worden, bezweckten diejenigen der zwei ersten Reihen zu controliren und zu vervollständigen.

Beobachtungen zu Saxon am 8. *Juni* 1857.

Die Quelle lieferte wenig Wasser und es lief keines durch den Ableitungscanal ab. Die Eigenthümer der Badeanstalt versicherten, dass die Wassermenge im Monat Juli wieder zunehme. Während mehrerer Stunden in denen Versuche an der Quelle gemacht wurden, konnte man blos zwei Gasblasen aus dem Wasser aufsteigen sehen.

Es war nirgends möglich, einen Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrzunehmen, weder in der Brunnenstube oder an der Quelle selbst, noch in der Badeanstalt in der Nähe der Kessel oder der Hähne.

Von Morgens 7 bis halb 8 Uhr, um 8 und halb 9 Uhr, so wie Nachmittags 2 Uhr wurde zu wiederholten Malen Wasser geschöpft und mit Bleipapier probirt, ohne die geringste Reaction zu geben.

Bei Zusatz einer verdünnten Säure liess sich kein Geruch wahrnehmen.

Die Proben mit Stärkekleister wurden jede wenigstens eine Viertelstunde sich selbst überlassen, und gaben gegen 10 Uhr Morgens sehr deutliche Reactionen.

Dagegen nach halb 11 Uhr bis 11 Uhr waren dieselben bald vollständig negativ, bald kaum bemerkbar.

Gegen halb 3 Uhr zuerst schwach, dann sehr deutlich und endlich gegen 3 Uhr haben sie wieder abgenommen.

Was ferner die Reactionen mit salpetersaurem Silber betrifft, so wurde das Wasser damit nur opalescirend und weiss um 7 Uhr 5 M. und 7 Uhr 10 M.

Aber um 7 Uhr 30 M. entstand ein reichlicher gelber Niederschlag, der sich in Form von voluminösen Flocken absetzte und Jod enthielt.

Um 8 Uhr 20 M., 9 Uhr 25 M. und 1 Uhr 45 M. wurde das Wasser wieder blos weisslich opalescirend, lieferte aber keinen merklichen Niederschlag.

Es wurden 6 Flaschen an der Quelle und 2 an einem der Hähne im Hause gefüllt und gleich verpicht; nach zwei Monaten wurde mit der Untersuchung derselben begonnen.

Wasser von der Quelle.

Die erste Flasche, um 9 Uhr 25 M. gefüllt, hatte einen starken Geruch nach Safran, welcher sich wenigstens 16 Monate erhielt, nachdem die Flasche angebrochen und zu wiederholten Malen geöffnet worden war.

Das Stärkepapier färbte sich blau; 16 Monate später konnte blos noch Stärkekleister eine deutliche blaue Färbung hervorbringen.

Palladiumchlorür brachte sogleich eine braune Färbung und im Verlauf von einigen Stunden einen schwarzen Niederschlag hervor, welcher 0,0479 Grm. Jodsilber gleichkommt,
welches 0,0259 „ Jod enthält.

Salpetersaures Silber lieferte einen gelben Niederschlag im Gewicht von 0,0733
was einen Gehalt an Chlorsilber und vielleicht auch Bromsilber von 0,0254
angiebt, und wenn man annimmt, dass der Niederschlag blos aus Chlorsilber besteht,
an Chlor 0,0061.

Beim Reduciren des Silberniederschlags mittelst Zink und Schwefelsäure liess sich keine Schwefelwasserstoffentwickelung wahrnehmen.

Durch Versetzen des Wassers mit einer salzsauren Lösung von arseniger Säure entstand kein Niederschlag.

Die zweite und dritte Flasche, welche um 10 Uhr 15 M. und nach 10 Uhr 30 M. gefüllt worden sind, enthielten ein klares, geschmack- und geruchloses Wasser. Es gab weder mit Bleipapier eine Reaction noch mit Stärkekleister, selbst wenn man Acht hatte, das Wasser zuvor längere Zeit mit schwefelsaurem Blei in Berührung zu lassen oder mit übermangansaurem Kali zu behandeln, oder auch nach dem Zusatz von Chlor und Schwefelsäure etwas Zink hinzuzufügen, damit die Farbe, welche in Folge eines Ueberschusses an Säure hätte verschwinden können, wieder zum Vorschein gebracht würde.

Palladiumchlorür oder Nitrat lieferte keinen Niederschlag, und die Flüssigkeit färbte sich nicht einmal röthlichgelb.

Mit salpetersaurem Silber wurde das Wasser weisslich opalescirend und es entstand ein schwacher vollständig weisser Niederschlag, bei dessen Reduction sich kein Schwefelwasserstoff entwickelte.

Die Flüssigkeit enthielt nach der Reduction kein Jod.

Der Silberniederschlag der zweiten Flasche wog 0,0307 Grm., er bestand nur aus Chlorsilber und entspricht daher einem Chlorgehalt von 0,0075 Grm.

Als ich von der Methode des Herrn Prof. Kale Kenntniss bekam, machte ich darnach mit einem Reste, der mir von dieser zweiten Flasche übrig geblieben war, einen Versuch. Unmittelbar mit dem Wasser konnte ich keine Reaction erhalten, als ich aber 85 Grm. bei ganz gelinder Wärme zur Trockne abdampfte, zeigte sich eine schwache Färbung, gleich jener einer titrirten Lösung von $\frac{1}{1000000}$ Verdünnung, was einem Jodgehalt von 0,000006 entspricht.

Die vierte, fünfte und sechste Flasche wurden um 2 Uhr 15 M. und 2 Uhr 30 M. gefüllt. Das Wasser schien farblos, hatte aber einen sehr deutlichen Geruch nach Jod,

auch zeigte die Stärkemehlreaction das Vorhandensein von freiem Jod an.

Alle schon angegebenen Versuche wurden gemacht, um freien oder gebundenen Schwefelwasserstoff zu entdecken, haben aber wieder zu keinem Resultate geführt.

Die vierte Flasche, welche um 2 Uhr 15 M. gefüllt worden ist, gab einen Niederschlag = 0,0500 Grm.

mit Palladiumchlorür oder Nitrat wurde an Jod gefunden	0,0094	„
diess ist gleich Jodsilber	0,0174	„
es bleibt also für Chlor- und Bromsilber	0,0326	„
Die fünfte Flasche lieferte einen Silberniederschlag von	0,0790	„
mit Palladiumnitrat an Jod	0,0282	„
diess ist gleich Jodsilber	0,0523	„
bleibt Chlor- und Bromsilber	0,0267	„

Die gleiche Quantität wurde erhalten, wenn man Wasser, aus welchem das Jod mittelst Palladium ausgefällt worden war, mit salpetersaurem Silber präcipitirte.

Wasser, welches bei 100° zur Trockne verdampft worden war, gab einen Rückstand, der mit Chlor und Aether unter Zusatz von Stärkekleister behandelt, das Vorhandensein von Spuren von Brom erkennen liess.

Es wurden ebenfalls auch Spuren von Eisenoxyd gefunden.

Die sechste Flasche enthielt

0,0282	Grm.	Jod,
0,1653	„	Kalk,
0,0871	„	Bittererde.

Wasser von einem der Hähne im Hause (2 Flaschen).

Diese wurden um halb 7 Uhr und 11 Uhr 20 M. gefüllt. Das Wasser war geruch- und geschmacklos. Ein Gehalt von Schwefelwasserstoff liess sich nicht nachweisen, während der von Jod sehr deutlich hervortrat.

Es wurden gefunden:

0,0251	Grm.	Jod
0,0261	„	Chlor- und Bromsilber.

Ausser don Flaschen, welche an der Quelle blos mit Wasser gefüllt worden waren, hatte man in einige sogleich Reagentien gebracht, welche zur quantitativen Bestimmung gewisser Bestandtheile dienen, um auf diese Weise einen etwaigen Verlust durch den Transport zu vermeiden.

Schwefelwasserstoff.

Um 9 Uhr 25 M. wurde ein Liter Wasser mit einer salzsauren Lösung von arseniger Säure versetzt und das Gemenge längere Zeit stehen gelassen; es bildete sich aber kein Niederschlag, selbst wenn man durch Erhitzen die Bildung von Schwefelarsen zu befördern suchte. Und doch reichte ein halber Tropfen Schwefelwasserstoffwasser hin, einen Niederschlag hervorzubringen. An der Quelle liess sich nicht der geringste Geruch wahrnehmen, dessenungeachtet hätte man Schwefelwasserstoff finden sollen, da sich durch die Reagentien gar kein Jod in dem Wasser nachweisen liess.

Jod.

Ein Liter, um halb 10 Uhr geschöpft, wurde mit einer Lösung von salpetersaurem Silber opalescirend. Der Niederschlag war weiss, enthielt weder Brom, noch Jod, noch Schwefel, er wog 0,0379 Grm.
was einem Chlorgehalt von 0,0093 „ entspricht.

Resumé der Untersuchungen der dritten Reihe.

Die Wassermenge war spärlich, im Juli nimmt sie zu.

Aus dem Verlaufe der qualitativen und quantitativen Untersuchungen auf Jod lässt sich leicht ersehen, dass der Gehalt daran im Wasser aus der Quelle mehrere Male im Tage steigt und abnimmt; wenn ich das allgemeine Ergebniss der fünf Reihen zusammenfasse, werde ich diese Schwankungen angeben.

Leichte Schwankungen im Jodgehalt machen sich in dem Wasser bemerklich, welches in die Badeanstalt abgeleitet wird. Die Untersuchungen dieses Wassers sind jedoch für meinen Zweck von wenig Bedeutung, da das Wasser nicht beständig und regelmässig läuft und überdiess über jodhaltigen Ablagerungen steht.

Die Jodverbindungen zersetzten sich theilweise nach einigen Wochen in vollen und gut verschlossenen Flaschen, während sie, wie es scheint, stabil bleiben am Sprudel der Quelle oder selbst in der Grube.

Ein Gehalt an freiem oder gebundenem Schwefelwasserstoff konnte nicht aufgefunden werden. Es scheint, dass Gasblasen nur noch sehr selten in der Quelle sich entwickeln.

Der Chlorgehalt ist beständig merkwürdig gering.

Ein Wasser von mittlerem Jodgehalt enthielt:

0,1653 Grm. Kalk
0,0871 „ Bittererde.

Vierte Reihe von Versuchen.

Flaschen von der zum Verkauf des Wassers errichteten Niederlage in Genf.

Erste Flasche, welche Ende 1856 geholt wurde.

Diese Flasche blieb mehrere Monate lang ungeöffnet. Das Wasser war farb- und geruchlos und enthielt mehrere unlösliche Flocken von Glairin. Stärkekleister und Palladium brachten keine Jodreaction hervor.

Salpetersaures Silber lieferte einen schwachen weissen Niederschlag im Gewicht von 0,0367 Grm., was einem Chlorgehalt von 0,0090 Grm. entspricht.

Schwefelwasserstoff konnte weder mittelst arseniger Säure noch mit Hülfe der andern Reagentien aufgefunden werden. Es enthielt an Kalk 0,1261 Grm.

Nach der Kale'schen Methode ist es mir gelungen einen Jodgehalt aufzufinden, aber nur durch Eindampfen von 50 Grm. Wasser, und auch dann war die Färbung kaum merklich, sie mag einer titrirten Lösung von $\frac{1}{4000000}$ Verdünnung entsprechen, was einen Jodgehalt von kaum 0,0000005 Grm. per Kilogrm. angiebt.

Zweite Flasche. Dieses Wasser soll im Mai 1857 geschöpft worden sein. 17 Monate nach seiner Ankunft war es farb- und geruchlos.

Es färbte sich sogleich mit Stärkekleister auf Zusatz der geeigneten Reagentien.

Salpetersaures Palladium lieferte 0,0524 Grm. Jod.

Nach Abscheidung des Jodes wurde mit salpetersaurem Silber gefällt, der Niederschlag wog 0,0371 Grm.
was einen Chlorgehalt von 0,0091 „ entspricht, vorausgesetzt, dass er kein Brom enthält.

Ferner enthielt das Wasser: 0,1407 „ Kalk
0,0854 „ Bittererde.

Dritte und vierte Flasche. Dieses Wasser soll im September 1858 geschöpft worden sein.

Im October war der Inhalt der dritten Flasche geruch- und farblos. Es gab sogleich alle Jodreactionen, während alle Versuche, freien oder gebundenen Schwefelwasserstoff aufzufinden, erfolglos blieben.

Der mit Silber gebildete gelbe Niederschlag wog 0,0560 Grm.

Der durch Palladiumnitrat erhaltene Niederschlag wurde in Jodsilber übergeführt welches wog 0,0131 „
was gleich einem Jodgehalt ist von 0,0070 „

In der Flüssigkeit, aus welcher das Jod ausgefällt worden war, lieferte salpetersaures Silber einen Niederschlag im Gewicht von 0,0450 Grm.
diess entspricht einem Chlorgehalt von 0,0110 „
so dass für die Silbersalze, welche einzeln gewogen worden sind, bleibt zusammen 0,0581 „
Der Kalk wog 0,1486 „
Die Bittererde 0,0689 „

Das Wasser der vierten Flasche war im October schwach gelblich und besass einen starken Geschmack und Geruch nach Jod.

Alle Reagentien erwiesen augenblicklich und unverkennbar das Vorhandensein von Jod. Ausserdem färbten sich Stärkemehl und Chloroform rosa, wenn man davon dem Wasser zusetzte.

Der Jodgehalt, welcher mittelst Palladiumnitrat bestimmt wurde, belief sich auf 0,0353 Grm.
der an Kalk auf 0,1666 „
der an Bittererde auf 0,0807 „

Nach den angeführten Versuchen wurden die Reste aus den drei letzten Flaschen in einer Porcellanschale bei 100° zur Trockne abgedampft. Der in Wasser unlösliche Antheil des Rückstandes enthielt Spuren von Eisen. Im löslichen Theil liess sich kein Brom nachweisen; jedenfalls können blos Spuren vorhanden sein.

Resumé der Versuche der vierten Reihe.

Auch im Wasser dieser Reihe konnte kein Schwefelwasserstoff gefunden werden.

Vier Flaschen enthalten Jod und zwar in der sehr wechselnden Menge von 0,0070 bis 0,0524 Grm., was nahezu dem Verhältniss von 1 zu 7 gleichkommt; in einer der Flasche finden sich sogar blos Spuren von Jod vor, welche nach den gewöhnlichen Verfahren nicht nachgewiesen werden können. Diese Flasche war allerdings schon lange gefüllt gewesen, desswegen ist übrigens das Jod nicht verschwunden, wie man aus den Untersuchungen der folgenden Reihe entnehmen kann.

Werden zwei Flaschen zu gleicher Zeit gefüllt und anscheinend unter denselben Umständen aufbewahrt, so kann sich das Jodsalz in einer derselben nach Verfluss einer gewissen Zeit theilweise zersetzen, während diess in der andern noch nicht stattfindet.

Vielleicht enthält das jodhaltige Wasser Spuren von Brom.

Der Chlorgehalt schwankt sehr wenig, er beläuft sich auf ungefähr 0,0090 Grm.

Ebenso auch der Gehalt an Kalk, der zwischen 0,1261 und 0,1666 schwankt. Er findet sich, wie es scheint, in geringerer Menge in solchem Wasser, welches kein Jod enthält.

Auch der Gehalt an Bittererde ist ziemlich constant von 0,0689 bis 0,0854 Grm.

Fünfte Reihe von Versuchen.

Das Wasser, welches zu den Untersuchungen dieser Reihe gedient hat, ist in den Jahren 1852 und 1853 geschöpft worden, und ist dasselbe, mit dem die Versuche

gemacht worden sind, welche den Gegenstand der beiden in der *Bibliothèque universelle* im Jahr 1853 von mir veröffentlichten Abhandlungen gebildet haben. Indem ich die Untersuchung dieses Wassers wieder aufnahm, hatte ich den Zweck im Auge, zu erforschen, ob nun die Resultate von den früher erhaltenen abweichen, und benutzte dazu alle Angaben, die Herr Henry in seiner Abhandlung niedergelegt hat, so wie auch die, welche ich in meinen früheren Untersuchungen gefunden habe. Es war mir auch daran gelegen, nachzuweisen, ob jodhaltiges Wasser von Saxon nach einer gewissen Zeit dieses Princip ganz verliert, so dass es gar kein Jod mehr enthält, und unter welchen Umständen das Jod verschwinden kann.

Dieses Wasser ist von verschiedenen Personen geschöpft worden und werde ich es der Zeitfolge nach abhandeln.

A. Wasser, welches den 19. *August* 1852 durch die Herren Dr. Gosse und Herpin geschöpft worden ist, zur Zeit als das Vorhandensein von Jod der schweiz. naturforschenden Gesellschaft angezeigt wurde.

Diese Flasche ist sehr oft geöffnet worden.

Im Juli 1857 blieben mir noch 20 Grm. Wasser, welches im höchsten Grade alle Jodreactionen lieferte. Es war gelblich und besass einen starken Geruch nach Jod.

Alle diese Eigenschaften zeigten noch Ende November 1858 einige Tropfen Wasser, welche sich in der Flasche befanden; das Gleiche fand selbst im März 1859 statt.

Damals als es im Jahr 1852 geschöpft worden war, enthielt das Wasser

0,1485 Grm. Jod und
0,0092 „ Chlor.

B. Wasser, welches ich den 27. *September* 1852 *geschöpft habe.*

Ich hatte noch sieben mehr oder weniger volle Flaschen, wovon fünf zu der im Jahr 1852 ausgeführten Analyse geöffnet worden waren.

Zwei Flaschen wurden am Boden der Grube gefüllt und sind noch zu zwei Drittheil voll.

Zwei, welche 60 Centim. vom Boden der Grube gefüllt worden, sind noch gar nicht geöffnet worden.

Zwei an der Oberfläche des Wasserbehälters gefüllt, sind auf die Hälfte verbraucht, und endlich

Eine am Hahne der Badeanstalt gefüllt ebenfalls blos noch zur Hälfte voll.

Im December 1858 enthielt das Wasser dieser Flaschen einige weissliche Flocken von Glairin, war aber abgesehen davon klar, farblos und besass nur einen schwachen erdigen Geruch. Der Inhalt einer der Flaschen jedoch, welche 60 Centim. vom Boden gefüllt und noch nie geöffnet worden war, wich von den übrigen ab durch einen schwachen Geruch und Geschmack nach Schwefel; ihre Reactionen werde ich besonders mittheilen.

Die ersten lieferten beständig negative Resultate mit Stärkemehl und einer Säure oder mit unterchlorigsaurem Kalk u. s. w., nachdem das Wasser vorerst mit schwefelsaurem Blei oder übermangansaurem Kali behandelt worden war; mit Palladiumnitrat erhielt man keine Reaction und mit Silber nur einen sehr schwachen weissen Niederschlag, der weiter untersucht kein Jod enthielt.

Ein Theil des schwefelhaltigen Wassers wurde erhitzt, bis der Geruch vollständig verschwunden war, ein anderer mit schwefelsaurem Blei behandelt, welches eine gelbliche Farbe annahm, endlich ein dritter Theil mit übermangansaurem Kali behandelt, es gelang aber nicht mittelst Stärkemehl eine Jodreaction hervorzubringen.

Salpetersaures Silber fällte unmittelbar aus dem Wasser einen schwachen gelblichen Niederschlag, der nicht jodhaltig war.

Der Schwefelgehalt dieses Wassers ist rein zufällig, wie man sich überzeugen kann, wenn man es mit dem der zweiten ganz zur gleichen Zeit gefüllten Flasche vergleicht.

Der Rest aus diesen sieben Flaschen im Betrag von mehreren Liter wurde an der Luft stehen gelassen, bis aller Geruch verschwunden war, und Bleipapier sich nicht mehr damit färbte, hierauf unter Zusatz von Kali auf $\frac{1}{200}$ seines ursprünglichen Volumens eingedampft. Die einge-

engte Flüssigkeit lieferte eine sehr schwache Jodreaction, welche einem Jodgehalt von ungefähr 0,000001 Grm. per Liter gleichkommt.

Im Jahr 1852 hatte ich kein Jod gefunden, indem ich unmittelbar auf das Wasser reagirte, während ich es diessmal fand, übrigens in unendlich geringer Quantität, dieses kam einestheils daher, dass ich die Proben mit solchen Flaschen gemacht habe, welche noch nie geöffnet worden waren, und anderntheils weil ich mich viel empfindlicherer Reactionen bedient habe als vorher.

C. Wasser, welches mir durch Herrn Pignant den 15. Septbr. 1852 zugeschickt wurde.

Es waren fünf Flaschen, wovon drei an der Quelle, eine davon ist angebrochen, gefüllt worden waren.

Anfangs December 1858 war das Wasser dieser Flaschen klar, es setzte nur einige graulichweisse Flocken von Glairin ab, war ganz farblos und besass einen starken Geruch nach Jod. Das Jod fand sich theilweise im freien Zustande, was sich mit Stärkepapier oder blos mit Stärkemehl nachweisen liess.

Der Geruch nach Jod war noch im März 1859 vorhanden. Das Wasser dieser Flaschen lieferte augenblicklich die Jodreaction mit Stärkekleister, mit Palladium und Silber; die Reactionen der verschiedenen Flaschen waren jedoch nicht gleich intensiv.

Schon im Jahr 1852 war der Jodgehalt unmittelbar ohne vorherigen Zusatz von schwefelsaurem Blei u. s. w. nachgewiesen worden. Die Quantität desselben schwankte zwischen 0,0296 und 0,0400 Grm.

D. Wasser, welches ich Ende September 1852 habe schöpfen lassen.

Von den fünf Flaschen, die mir noch übrig geblieben, waren drei an der Quelle (eine davon ist noch nicht geöffnet worden) und zwei im Hause gefüllt und seit 1852 angebrochen. Ende November 1858 war dieses Wasser klar, farblos und besass nur einen schwachen erdigen Geruch.

Stärkemehl, Palladium und Silber lieferten gar keine Reactionen, selbst nach Behandlung mit schwefelsaurem Blei oder übermangansaurem Kali.

Im März 1859 machte ich mit diesem Wasser eine Probe nach dem Verfahren des Herrn Prof. Kale; das Resultat war, dass die drei an der Quelle geschöpften Flaschen keine Reaction lieferten, wenn man dazu das Wasser unmittelbar nahm, dampfte man aber 100 oder 120 Grm. Wasser bei ganz schwacher Wärme, 30 bis 35° C. ab, so erhielt man von zwei Flaschen mehr oder weniger deutliche Reactionen, welche sich mit denen einer titrirten Lösung von $\frac{1}{1200000}$ und $\frac{1}{2000000}$ Verdünnung vergleichen lassen, was einem Jodgehalt von ungefähr 0,000008 und 0,000005 Grm. gleichkommt.

Die dritte Flasche lieferte durchaus gar keine Reaction.

Die zwei Flaschen aus der Anstalt wurden auf die gleiche Weise wie die vorhergehenden behandelt und ergaben einen Jodgehalt von nahezu 0,000006 und 0,000008 Grm. Es wurden 100 bis 120 Grm. von jeder dieser zwei Flaschen ohne Zusatz abgedampft, der geringe Rückstand mit Alkohol behandelt, um die Jodsalze zu lösen, und diese Lösung sodann in eine wässrige von einigen Grammen übergeführt. Weder Palladium, noch Silber, noch Stärkemehl brachten darin eine Reaction hervor; nur das Kale'sche Verfahren war hinreichend empfindlich um das Vorhandensein von Jod nachzuweisen.

Ich mache noch darauf aufmerksam, dass wenn das Wasser ein unterschweflig- oder schwefligsaures Salz enthalten hätte, die Reaction nach der Kale'schen Methode nur nach Entfernung oder Zersetzung dieser Salze hatte stattfinden können. Ich werde später wieder darauf zurückkommen.

Im Jahr 1852 fielen die Jodreactionen negativ aus. Der Chlorgehalt war 0,0098 Grm.

E. Zwei Flaschen, welche den 11. *Februar* 1853 *gefüllt worden.*

Eine an der Quelle die andere an einem der Hahnen.

Im December 1858 verbreitete das Wasser von der

Quelle einen sehr starken Geruch nach Jod und lieferte sogleich alle Jodreactionen, es enthielt:

0,0670 Grm. Jod und
0,0150 „ Chlor.

Im Jahre 1852 hatte ich gefunden:

0,0700 Grm. Jod
0,0148 „ Chlor.

In der zweiten Flasche konnte wie 1852 kein Jod aufgefunden werden, ebenso auch kein Schwefelwasserstoff. Indessen liessen sich mit dem Kale'schen Verfahren Spuren von Jod nachweisen, wenn man 100 Grm. Wasser eindampfte; es enthielt höchstens 0,000006 Grm.

F. Wasser, welches den 24. März 1853 an der Quelle und in der Badeanstalt geschöpft worden war.

Es waren zwei Flaschen, welche einen starken Geruch nach Jod verbreiteten und alle Jodreactionen lieferten, welche übrigens in der zweiten weniger deutlich waren als in der ersten.

Im Jahre 1853 enthielt

die erste 0,0258 Grm. Jod
die zweite 0,0141 „ „

G. Zwei Flaschen, gefüllt den 30. März 1853, die eine an der Quelle die andere am Hahne.

Im November 1858 und März 1859 besass die an der Quelle gefüllte Flasche einen starken Geruch nach Jod und gab alle Reactionen von freiem und gebundenem Jod.

Die andere am Hahne gefüllte Flasche war mehrere Jahre hindurch geöffnet geblieben, sie hatte keinen Geruch und gab auch keine Jodreaction. Indessen mit dem Kale'schen Verfahren wurde ein geringer Gehalt an Jod aufgefunden.

Der Inhalt beider Flaschen war im Jahr 1853 stark jodhaltig.

Die erste enthielt 0,1172 Grm. Jod,
die zweite „ 0,0140 „ „

Resumé der Versuche der fünften Reihe.

Alle Flaschen, in welchen ich im Jahr 1852 Jod aufgefunden hatte, enthielten noch nach sechs Jahren und sieben Monaten Jod; in allen hatte sich indessen das Jodsalz vollständig oder theilweise zersetzt, wodurch das Jod in Freiheit gesetzt wurde, was dem Wasser einen starken Geruch nach Jod oder Safran ertheilte.

In einer einzigen Flasche, welche beständig geöffnet geblieben war, war das darin enthaltene Jod so vollständig verschwunden, dass es sich nach den gewöhnlichen Verfahren nicht mehr nachweisen liess; nur mittelst des Kale'schen Verfahrens liess sich eine unendlich kleine Menge auffinden.

Der Jodgehalt hatte in den Flaschen, welche verschlossen geblieben waren, trotz der theilweisen Zersetzung des Jodsalzes, nicht merklich abgenommen und belief sich auf 0,0670 Grm. in Wasser, welches vorher 0,0700 enthalten hatte.

Wasser, welches im Jahr 1852 und 1853 keine Jodreactionen gegeben hatte, lieferte auch diessmal keine, nach den gewöhnlichen Verfahren und unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln, welche erforderlich sind, um ganz geringe Mengen Jod zu entdecken. Dagegen liessen sich mittelst des Kale'schen Verfahrens in Flaschen, in denen ich kein Jod gefunden hatte, äusserst unbedeutende Spuren im Betrag von 0,000008 bis 0,000005 Grm. nachweisen; eine dieser Flaschen lieferte indess nur negative Resultate. Wenn ich also in Wasser, welches im Jahr 1852 kein Jod enthalten hatte, diessmal einen Gehalt daran entdeckte, so rührt diess von der grossen Empfindlichkeit der Reagentien her. Denn da ich einmal neue und genauere Untersuchungen über das jodhaltige Princip anstellte, so musste ich nach den bestmöglichen Verfahren die Proben ausführen, während ich im Jahr 1852 nur im Auge hatte, die Untersuchungen der Chemiker zu prüfen, welche den Jodgehalt auf 0,0900 Grm. per Kilogramm angegeben hatten; ich begnügte mich damit zu beweisen,

dass die Quantität des Jods noch unter 0,00001 Grm. per Kilogrm. sinken könne.

Durch weitere Vervollkommnung der analytischen Verfahren wird sich wohl in einzelnen Fällen Jod auffinden lassen, wo man meiner Annahme nach keines fand, nämlich wo die in dem Wasser enthaltene Menge Jod geringer als 0,000005 Grm. auf ein Kilogramm ist.

Einen Gehalt an Schwefelwasserstoff habe ich unter den 24 Flaschen, welche den Gegenstand der Untersuchungen der fünften Reihe gebildet haben, nur in einer einzigen nachweisen können, und auch in dieser war die Entstehung, wie ich erörtert habe, zufällig.

Zusammenstellung der fünf Reihen von Analysen und Bemerkungen über die erhaltenen Resultate.

Wassermenge.

Die Quantität Wasser, welche die Quelle zu Tage fördert, ist sehr verschieden, je nach den Jahreszeiten und wechselt vielleicht auch von einem Jahr zum andern.

1843 im Monat August lieferte die Quelle ungefähr 120 Liter in der Minute.

1852 Ende September von 420 bis 470 Liter, der Ueberschuss an Wasser lief durch den Ableitungscanal direct in die Rhone ab.

1855 im März nach Herrn Henry, 300 bis 330 Liter.

1856 den 15. November war die Wassermenge sehr gering, es floss nichts durch den Ableitungscanal ab, meiner Meinung nach lieferte die Quelle kaum 120 Liter.

1857 den 17. Mai war die Wassermenge ebenso gering als im November des vorhergehenden Jahres.

1857 den 8. Juni war das Wasser immer noch in spärlicher Menge vorhanden; man versicherte jedoch, dass der Zufluss von Wasser im Juli bedeutend zunehme.

Gas.

Im Jahr 1843 sah man im Grunde der Quelle grosse Gasblasen sich bilden, welche von Zeit zu Zeit auf die Oberfläche des Wassers kamen, sie waren aus Stickstoff und Kohlensäure zusammengesetzt.

Den 27. September 1852 habe ich von Zeit zu Zeit grosse Gasblasen von derselben Zusammensetzung aufsteigen sehen.

Ende Januar 1853 haben die Herren Rivier und v. Fellenberg dieselbe Beobachtung gemacht.

Wie es scheint, ist aber diese Gasentwickelung seltener geworden, und zwar in dem Grade, dass während der am 17. Mai gemachten Versuche gar keine bemerkt werden konnte, und während der den 8. Juni desselben Jahres angestellten, blos zwei Bläschen.

Jod.

Aus den Untersuchungen, welche den Gegenstand dieser Abhandlung bilden, erhellt, dass das Wasser von Saxon Jod enthält, dass der Gehalt daran aber sehr verschieden ist, und so sehr abnehmen kann, dass Reagentien, wie Stärkemehl, salpetersaures Silber, salpetersaures oder Chlorpalladium, nicht die mindeste Reaction mehr liefern, wenn man die Proben mit dem Wasser direct, ohne vorgängige Abdampfung, anstellte. Oft gelingt es nicht, das Vorhandensein von Jod mittelst dieser Reagentien nachzuweisen, selbst wenn man durch langsames Abdampfen entweder ohne irgend einen Zusatz, oder indem man behufs der Bindung des jodhaltigen Princips Kali in hinreichender Menge zufügt, die Bestandtheile zu concentriren sucht. In diesem Falle lassen sich nur nach der Methode des Herrn Prof. Kale unendlich geringe Mengen Jod auffinden. Endlich kommt es auch vor, dass man selbst nach dieser Methode nicht die geringste Spur Jod zu entdecken im Stande ist.

Der Jodgehalt, soweit ich ihn habe quantitativ bestimmen können, unterliegt bedeutenden Schwankungen, nämlich auf ein Kilogramm Wasser von 0,2257 bis 0,000005 oder selbst 0,0000005 Grm., zu welcher Ziffer ich durch Vergleichung mit titrirten Lösungen und mit Hülfe der Kale'schen Methode gelangte, oder auch mittelst der gewöhnlichen Verfahren nach vorheriger Concentration des Wassers. Wenn ich diese minime Quantität als die geringste angebe, welche ich nachgewiesen habe, so will ich

durchaus nicht damit sagen, dass diess die niedrigste Zahl sei, welche man erreichen könne, sondern blos, dass ich in der Dosirung nicht weiter gegangen sei. Und indem ich den Jodgehalt gleich 0 angebe, so meine ich damit blos, dass das Gewicht desselben unter 0,000005 ist, wenn ich die Probe nach der Kale'schen Methode direct mit dem Wasser mache, oder dass derselbe unter 0,0002 Grm. ist, wenn ich nach älteren Methoden oder nach der Cantu'schen verfahre, wie ich vor 1853 gethan habe.

Dieser Grad von Genauigkeit scheint mir in Bezug auf die Intermittenz hinreichend.

Gehe ich nun zu der Untersuchung über, in welcher Zeit diese Schwankungen eintraten, so finde ich, dass sie oft mehrere Stunden oder einen halben Tag von einander entfernt sind, während sie ein anderes Mal innerhalb einer Stunde in weniger als einer Viertelstunde sehr bedeutend sind. So kann man auf fünf Minuten Abstand Wasser schöpfen, welches kaum jodhaltig ist, und anderes, welches eine beträchtliche Menge Jod enthält.

Zu diesem Resultate führen nicht allein blose qualitative Versuche, sondern auch quantitative Bestimmungen von Wasser, welches behufs der weiteren Analyse in das Laboratorium mitgenommen wurde. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man das oben beschriebene Ergebniss der drei ersten Reihen durchgeht.

Den 15. November 1856 wurden gegen 10 Uhr Morgens 4 Flaschen an der Quelle gefüllt:

Die	erste	enthielt	0,2257	Grm.	Jod.
„	zweite	„	0,0328	„	„
„	dritte	„	0,0292	„	„
„	vierte	„	0,00167	„	„

Den 17. Mai 1857. Weder die an der Quelle gemachten, noch die im Laboratorium wiederholten Proben liessen von Morgens 7 Uhr bis Nachmittags 1 Uhr Jod auffinden. Erst gegen 2 Uhr kam etwas Jod zum Vorschein, aber in einer 0,00002 Grm. per Kilogrm. nicht übersteigenden Quantität.

Den 8. Juni desselben Jahres zeigte sich, indem man die an der Quelle gemachten Reactionen mit den im La-

boratorium ausgeführten quantitativen Bestimmungen zusammenstellt, dass im Laufe des Tages mehrere Schwankungen statt hatten. Wären die Versuche öfter wiederholt worden, so hätte man wohl eine grössere Anzahl Schwankungen und beträchtlichere Abweichungen im Jodgehalte nachweisen können.

Um 7 U. 5 M. u. 7 U. 10 M.	erhielt man keine Jodreactionen,
um 7 U. 30 M.	war Jod in reichlicher Menge vorhanden,
um 8 U. 20 M. und 9 U. 25 M. bis 9 U. 30 M.	keine Reactionen,
um 9 U. 45 M.	sehr deutliche Reactionen,
um 10 U. 15 M.	0,000006 Grm. Jod, ohne directe Reaction,
von 10 U. 30 M. bis 11 U.	waren die Reactionen wechselnd aber schwach,
um 1 U. 45 M.	keine Reaction,

dann nahm der Jodgehalt von Viertelstunde zu Viertelstunde zu und stellte sich

um 2 U. 15 M. auf	0,0094 Grm. Jod
um 2 U. 30 M. „	0,0282 „ „

später wurden die Reactionen noch deutlicher, und gegen 3 Uhr waren sie wieder im Abnehmen begriffen.

Das Wasser von der hiesigen für den Verkauf errichteten Niederlage erleidet ähnliche Veränderungen. Der Jodgehalt wechselt im Verhältniss von 1 zu 7; und es kann auch vorkommen, dass man zu medicinischem Gebrauch Wasser kauft, welches nur unendlich geringe Spuren davon enthält.

Die Resultate meiner Untersuchungen in den Jahren 1852 und 1853 finden sich also bestätigt.

Ausserdem wird dieses Ergebniss durch die Versuche der fünften Reihe bekräftigt, welche mit von jener Zeit aufbewahrtem Wasser angestellt worden sind, sowie dieselben auch die in den drei ersten Reihen zusammengestellten Resultate bestätigen. Ueberall wo ich damals Jod gefunden hatte ist es noch jetzt vorhanden, und überall wo ich nur negative Resultate erhalten hatte, finde ich jetzt mit viel empfindlicheren Reagentien entweder unendlich

geringe Mengen, 0,000008 bis 0,000001 Grm., oder auch gar kein Jod, d. h. ich erhalte gar keine Reaction. Nach diesen wiederholten Versuchen ist es erklärlich, dass ich, wie andere Chemiker, nur negative Resultate habe erhalten können, trotzdem dass die Proben an der Quelle während mehrerer Stunden fortgesetzt worden sind.

Wenn das Jodsalz in hinreichender Menge im Wasser gelöst ist, um mittelst Stärkemehl unmittelbar ohne vorherige Abdampfung nachgewiesen zu werden, so erleidet es immer früher oder später eine theilweise Zersetzung, indem ein Theil Jod frei wird, in die Lösung übergeht und sich dann nach und nach verflüchtigt; ist die Flasche offen, so bemerkt man einen ganz deutlichen safranartigen Geruch nach Jod. Diese Thatsache steht nicht im Widerspruch mit meinen Versuchen; denn ich glaube nicht, dass man die von mir erhaltenen negativen Resultate dem Umstande zuschreiben wird, dass mit der Untersuchung des Wassers nicht immer unmittelbar nach dessen Versendung begonnen worden ist.

Die an der Quelle selbst gemachten Proben haben allerdings häufig negative Resultate geliefert, doch kann das Jod der qualitativen Analyse nicht vollständig entgehen. Sodann beweisen die Versuche der fünften Reihe, dass das Jod sich nur in geringer Menge verliert, wenn man die Flaschen blos einen Augenblick wenn auch öfters öffnet. Alle, welche Jod enthielten, finden sich noch nach mehreren Jahren jodhaltig. Einige Tropfen Wasser, welche sechs Jahre und sieben Monate in einer Flasche geblieben waren, enthalten noch viel Jod.

Herr Henry behauptet, dass das Wasser sich ziemlich lange in Flaschen aufbewahren lässt.

Das Wasser scheint im Behälter keine Zersetzung zu erleiden; denn wenn man ein Glas Wasser aus demselben nimmt, so findet man das Wasser farb- und geruchlos. Der safranartige Geruch, der sich unter gewissen Umständen in der Nähe der Quelle bemerklich macht, rührt von Wasser her, welches einige Zeit an der Luft gestanden hat, oder auch von solchem, wovon der Boden durchdrungen ist.

Ich schliesse diese Untersuchungen über das Jod mit einigen Details über die Reagentien, deren ich mich bedient habe.

Ich habe die eilf Proben des Herrn Henry mehrere Mal wiederholt, habe mich indessen gewöhnlich mit den Reactionen, welche die drei Reagentien, Stärkemehl, Silber und Palladium, hervorbringen, begnügt.

Stärkemehl habe ich fast immer in Verbindung mit einer Mischung von Schwefelsäure und Chlorwasser angewandt, nach einigen Augenblicken tritt eine sehr deutliche Reaction ein. Diese Probe habe ich dadurch modificirt, dass ich anstatt Chlorwasser Salpetersäure nahm. Bei Anwendung von Salpetersäure oder Untersalpetersäure ist etwas grössere Vorsicht nöthig. Ferner muss man die Reaction einige Zeit und zuweilen selbst ziemlich lange stehen lassen.

War das Ergebniss dieser Proben negativ, so nahm ich Chlorwasser oder unterchlorigsauren Kalk.

Zu Wasser, mit welchem die Chlorwasserprobe gemacht worden war, setzte ich etwas Zink und Schwefelsäure, um den Ueberschuss an Chlor zu entfernen.

Wenn die Versuche fortwährend erfolglos blieben, machte ich die Proben mit übermangansaurem Kali und dann mit schwefelsaurem Blei.

Schliesslich habe ich die Kale'sche Methode bei einigen mir übrig gebliebenen Flaschen angewandt, in welchen kein Jod hatte gefunden werden können.

In vielen Fällen habe ich durch langsames Abdampfen oder nach vorgängigem Zusatz von Kali die Bestandtheile des Wassers concentrirt. Jedesmal wenn die Stärkemehlproben erfolglos gewesen waren, gab saures salpetersaures Silber einen sehr schwachen vollständig weissen Niederschlag, welcher mit Zink und Schwefelsäure behandelt, behufs der Gewinnung eines Zinksalzes, noch ein Mittel an die Hand gab, Jod mit Stärkemehl zu entdecken. Wenn ich dagegen ohne vorgängiges Eindampfen Jod gefunden hatte, so war der Niederschlag, den ich erhielt, reichlich und viel voluminöser als der frühere, und war immer mehr oder weniger stark gelb gefärbt.

Salpetersaures oder Chlor-Palladium haben stets eine Reaction geliefert, wenn der Jodgehalt ziemlich merklich war; es entstand entweder ein schwacher oder reichlicher schwarzer Niederschlag, oder es trat blos eine mehr oder weniger starke Färbung ein, worauf sich erst nach einiger Zeit ein Niederschlag bildete.

Wenn aber Stärkemehl keine Reaction gegeben hatte, so ertheilte das Palladiumsalz dem Wasser eine strohgelbe Farbe, welche sich noch nach mehreren Tagen gleich blieb, ein Niederschlag entstand aber nicht.

Diese Versuche waren so viel wie möglich in Saxon gemacht worden, sie wurden darauf im Laboratorium wiederholt und auf verschiedene Weise ausgeführt.

Wenn alle diese Proben zusammen erfolglos blieben, so musste ich dadurch auf die Abwesenheit von Jod schliessen.

Was die quantitative Bestimmung betrifft, so ist dieselbe durch Fällung mit Palladium und Silber gemacht worden, während die ganz geringen Quantitäten durch Vergleichung der von Stärkemehl hervorgebrachten Färbung mit der der titrirten Lösungen bestimmt worden sind.

Es kann endlich das Gewicht des Silberniederschlags als Controle dienen, ob eine Jodverbindung zugegen ist oder nicht.

Nach so zahlreichen zu verschiedenen Zeiten an der Quelle und in der Badeanstalt angestellten Untersuchungen, so wie nach einer Analyse, welche 61 Mal mit wohl eben so vielen in Saxon gefüllten Flaschen gemacht worden ist, bleibt mir kein Zweifel mehr über die Existenz von Unterbrechungen und Schwankungen im Jodgehalte. Herr Henry macht jedoch in seiner Abhandlung auf einen Umstand aufmerksam, der zu Irrungen Anlass giebt; diesen Punkt muss ich näher erörtern.

Schwefelwasserstoff, unterschwefligsaure, schwefligsaure Salze.

Herr Henry sagt in seiner Abhandlung, dass das Wasser von der Quelle sehr oft einen deutlichen schwefligen Geruch besitzt, und dass durch Blei- und Silbersalze das Vorhandensein einer Schwefelverbindung sich auf eine

unzweideutige Weise nachweisen lässt. Ueberdiess finde man dieses schwefelhaltige Princip häufig auch in solchem Wasser, welches einige Zeit in Flaschen aufbewahrt worden sei.

Bevor Herr Henry seine Abhandlung veröffentlichte, hatte ich noch in keiner Arbeit der Chemiker, die über das Wasser von Saxon geschrieben haben, das Vorhandensein einer Schwefelverbindung in diesem Wasser angegeben gefunden.

Wenn ich mit meinen Untersuchungen an der Quelle selbst beginne, so habe ich bei meinem Aufenthalt in Saxon, der zu zwei verschiedenen Zeiten Statt hatte, durchaus keinen Geruch nach Schwefel wahrgenommen.

Nachdem ich durch die Abhandlung des Herrn Henry darauf aufmerksam gemacht worden war, habe ich mehrere Personen ersucht, sich nach Saxon zu begeben, um dort an der Quelle Versuche anzustellen, trotzdem aber dass sie davon unterrichtet waren, haben sie keinen Schwefel entdecken können. In der Nähe der Quelle, wo das Wasser an der Luft gestanden hat, hat sich ein Theil des Jodsalzes zersetzt, wesshalb es erklärlich ist, dass wegen eines Gehaltes an freiem Jod das schwefelhaltige Princip nicht aufgefunden werden konnte; dagegen im Behälter selbst, und wenn man unmittelbar beim Austritt aus dem Brunnen Wasser in einem Glase auffängt, war der Geruch noch unmerklich. Auch mittelst der Reagentien, deren man sich an der Quelle bediente, konnte das Vorhandensein einer schwefelhaltigen Verbindung nicht nachgewiesen werden.

Uebrigens muss ich bemerken, dass man trotz eines Gehaltes an Schwefelwasserstoff eine Jodreaction mittelst Stärkemehl und Chlor unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln hätte bekommen müssen; denn da der Schwefelwasserstoff durch Chlor zersetzt wird, genügt es, einen Ueberschuss an diesem Reagens zuzusetzen. Und angenommen auch, der Schwefelwasserstoff sei als Verbindung in dem Wasser enthalten, so hätte diess doch die Reactionen nicht vollständig verhindert, indem das Chlor sowohl als auch die Schwefelsäure, deren man sich häufig

mit Chlor gemengt bedient, auch gebundenen Schwefelwasserstoff zersetzen.

Aber wenn der Schwefelgehalt die Stärkemehlreactionen aufhob, wie lässt es sich erklären, dass man häufig augenblicklich eine mehr oder weniger intensive blaue Reaction bekommt, während man ein anderes Mal trotz wiederholter Versuche kein Resultat erhielt, selbst wenn man das Wasser hinreichend lange an der Luft stehen lässt, damit die Schwefelverbindung entweichen oder sich zersetzen kann?

Ist vielleicht der Schwefelwasserstoff intermittirend und würde nur von Zeit zu Zeit die Reaction hemmen?

Hat man Wasser geschöpft, das immer nur vollständig negative Resultate liefert, wie kommt es, dass man augenblicklich eine ganz deutliche Reaction erhielt, wenn man in eben dieses Wasser einen einzigen Tropfen oder einen Theil eines Tropfens von solchem Wasser giebt, welches zu einer Zeit geschöpft worden ist, wo sich eine reichliche Menge Jod mit Stärkemehl nachweisen liess? Oder findet sich vielleicht das schwefelhaltige Princip im Wasser gerade in solchem Verhältniss, dass es die Reactionen einer Quantität Jod aufhebt, welche genau der im Wasser zu gleicher Zeit mit demselben enthaltenen gleichkommt?

Es wäre dieses wohl eine ebenso aussergewöhnliche Erscheinung, als die der Intermittenz des schwefel- oder jodhaltigen Princips.

Ich gebe gerne zu, dass die Stärkemehlreactionen zuweilen trotz des Vorhandenseins von Jod negativ ausgefallen seien, aber es wurde nicht blos Stärkemehl an der Quelle angewandt; es wurden auch Proben mit salpetersaurem Silber gemacht. Wenn das Stärkemehl eine beträchtliche Menge Jod anzeigte, lieferte salpetersaures Silber sogleich einen gelben Niederschlag, während wenn sich mittelst Stärkemehl durchaus kein Jod nachweisen liess, das Wasser durch Silber zuerst opalescirend und weiss wurde und erst nach einiger Zeit nur einen schwachen und ganz weissen Niederschlag gab. Warum diese Differenz? Ein Gehalt an Schwefelwasserstoff hätte den

Niederschlag vermehren sollen, auch hätte derselbe dann nicht vollständig weiss sein können.

Es wurden auch an der Quelle Versuche gemacht, um Schwefelwasserstoff zu entdecken. Mit essigsaurem Blei benetztes Papier nahm nie eine Färbung von Schwefelblei an, wenn es längere oder kürzere Zeit mit eben geschöpftem Wasser in Berührung gelassen wurde, selbst auch dann nicht, wenn die Stärkemehlreactionen negativ geblieben waren. Ebenso verhielt sich eine Lösung von essigsaurem Blei.

Eine salzsaure Lösung von arseniger Säure gab nicht den geringsten Niederschlag, auch nach längerer Zeit nicht; und doch genügte ein einziger Tropfen Schwefelwasserstoffwasser, der Mischung zugesetzt, um augenblicklich die Schwefelreaction zu erhalten.

Ich gehe nun zu den genaueren Reactionen über, welche im Laboratorium gemacht und fortgesetzt worden sind.

Aus den 61 Analysen, welche mit von Saxon in Flaschen hierhergebrachtem Wasser ausgeführt worden sind, hat man ersehen, dass davon blos zwei freien Schwefelwasserstoff enthalten haben. Es ist klar, dass eine Zersetzung der im Wasser gelösten schwefelsauren Salze durch die organische Substanz stattgefunden hatte, was man häufig bei Mineralwasser bemerkt, das lange in Flaschen aufbewahrt worden ist. Flaschen, welche im gleichen Augenblick mit denen, deren Inhalt schwefelhaltig geworden, gefüllt worden sind, haben nicht eine Spur von diesem Princip enthalten. Uebrigens wäre das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff, der so leicht in diesem Falle nachzuweisen ist, ein Beweis, dass er gewiss nicht von den Chemikern unbemerkt geblieben wäre, wenn er einen wirklichen Bestandtheil des Wassers ausmachte.

Dieselben qualitativen Untersuchungen, die an der Quelle gemacht worden waren, sind mit hierhergebrachtem Wasser wiederholt worden, und abgesehen von den beiden schon erwähnten Flaschen haben alle andern negative Resultate geliefert, sowohl in Beziehung auf den Geruch, als mit Bleipapier und einer Lösung von essigsaurem Blei.

Dieses Papier wurde im feuchten Zustande in dem leeren Theil der Flasche aufgehängt und blieb weiss; ein Zusatz einer Säure brachte keine Aenderung hervor.

Wasser, welches an der Luft gestanden hatte oder einige Zeit mässig erwärmt wurde, sollte seinen Schwefelwasserstoff verlieren, so dass die Jodreaction hervortreten könnte. Dieses fand aber nicht statt. Sehr oft habe ich den Silberniederschlag mit Zink und Schwefelsäure behandelt, ohne jemals die geringste Spur von Schwefelwasserstoff wahrnehmen zu können, sowohl wenn der Niederschlag jodhaltig war, als wenn er kein Jod enthielt. Und um mich zu versichern, dass die Schwefelverbindung nicht während der Füllung und dem Transport der Flaschen hatte entweichen können, habe ich den Niederschlag untersucht, welchen ich durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu Saxon selbst im Augenblick als die Flasche aus dem Behälter kam, erhalten hatte. Endlich werden auch alle diese Resultate durch das Verhalten des Palladiumchlorürs oder Nitrats bestätigt; denn es giebt keinen Niederschlag, wenn die andern Reagentien kein Jod nachweisen; und doch wäre der Schwefel an der Erfolglosigkeit der Reactionen Schuld, so müsste der Palladiumniederschlag vielmehr vergrössert und nicht verhindert werden.

Die Proben mit arseniger Säure sind ebenso erfolglos geblieben mit Wasser, welches hierher gebracht, als mit solchem, welches gleich an der Quelle geprüft worden war.

Sind endlich die quantitativen Bestimmungen mittelst Palladium und Silber, deren Ergebniss oben mitgetheilt worden ist, nicht auch ein Beweis, dass das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff durchaus keinen Einfluss auf die grössere oder geringere Färbung und Stärke der Niederschläge hat?

Wenn bei der quantitativen Bestimmung der Jodgehalt als 0 sich herausstellt, so ist nicht zu vergessen, dass durch Zusatz eines einzigen Tropfen jodhaltigen Wassers von Saxon sogleich ein Niederschlag entsteht.

Fast bei allen soeben aufgezählten Beobachtungen ist es gleich, ob man es mit einer löslichen Schwefelverbin-

dung oder vielmehr mit freiem Schwefelwasserstoff zu thun hat.

Das schwefelhaltige Princip, welches die Jodreaction aufhebt, wird aber vielleicht unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft, oder des im Wasser gelösten Sauerstoffs modificirt, und anstatt Schwefelwasserstoff hat man es mit einem unterschwefligsauren Salz, oder wohl gar mit einem schwefligsauren Salz zu thun?

In der That heben auch beide Salze die Jodreactionen mit Stärkemehl auf.

Die für den Schwefelwasserstoff gemachte Bemerkung würde auch für die zwei Säuren dieser Salze gelten; der Gehalt des Wassers daran müsste intermittirend sein, um den Vorgang bei Anwendung der Reagentien zu erklären.

Diese Salze werden aber durch Säuren und besonders durch Schwefelsäure zersetzt, sowie auch ihre Säuren durch Chlor und unterchlorigsauren Kalk sich zersetzen, so dass bei Zusatz einer hinreichenden Quantität dieser Reagentien Stärkemehl die Jodreaction hervorbringen muss, wenn das Wasser wirklich jodhaltig ist. Aehnlich wirkt das übermangansaure Kali, man braucht nur eine gehörige Menge davon dem Wasser zuzusetzen und dann zu filtriren, so bekommt man die Jodreaction mit Stärkemehl.

Ohne vorgängigen Zusatz einer Mineralsäure könnte ein unterschwefligsaures Salz die durch salpetersaures Silber hervorgebrachte Jodverbindung mit Silber auflösen; die gleichzeitige Anwendung von Salpetersäure kann aber den Niederschlag nur vermehren, und könnte vielmehr zu dem Glauben an einen Jodgehalt führen, wo keiner vorhanden ist.

Die Reactionen des Palladiumchlorürs werden auch, je nach der Proportion des unterschwefligsauren Salzes modificirt; aber durch Zusatz einer hinreichenden Menge Salzsäure, welche man längere oder kürzere Zeit einwirken lässt, kann man einen Gehalt an Jod erkennen.

Es kann endlich die Reaction nach der Kale'schen Methode nicht stattfinden, so lange das Wasser noch Spuren eines unterschweflig- oder schwefligsauren Salzes gelöst enthält; und da ich häufig diese Reaction hervor-

bringen konnte, während die andern Reagentien wie Stärkemehl, Silber und Palladium nichts gaben, so ist diess ein weiterer Beweis von der Abwesenheit dieser beiden Salze.

Brom.

Vor den Untersuchungen des Herrn Henry war noch kein Brom im Wasser von Saxon gefunden worden. Im Jahr 1843, als ich das Wasser untersuchte, enthielt es kein Brom. Die Frage, die damals über das Vorhandensein von Jod aufgeworfen wurde, hatte seither die Untersuchungen auf Jod und Brom gelenkt; letzteren Bestandtheil haben die Herren Heideprim und Poselger aufgesucht, aber nichts gefunden in jodhaltigem Wasser.

Aus den von mir angestellten Untersuchungen erhellt, dass in Wasser, welches kein Jod enthält, auch kein Brom enthalten ist. Mehrere Mal habe ich in mittelmässig oder stark jodhaltigem Wasser das Vorhandensein von Brom nachgewiesen; der Gehalt daran ist übrigens sehr gering gewesen.

Wie man weiter unten aus der Erörterung über das Chlor ersehen wird, scheinen die Quantitäten der Niederschläge, welche salpetersaures Silber nach vorgängiger Trennung des Jodes gegeben hat, zu beweisen, dass neben dem Chlor nicht merklich viel Brom vorhanden sein kann.

Uebrigens gedenke ich auf diesen Punkt im zweiten Theil dieser Abhandlung zurückzukommen und denselben dann näher zu beleuchten.

Chlor.

Der Chlorgehalt des Wassers von Saxon ist merkwürdig gering. Er bleibt sich wahrscheinlich im Laufe eines Tages gleich, was man beim Durchgehen der Resultate findet, welche in jeder der Versuchsreihen das Wasser von verschiedenen an demselben Tage gefüllten Flaschen geliefert hat. Die Abweichungen, die sich in den Zahlen finden, rühren von den Operationen selbst her. Dagegen schwankt die Menge des Chlors, wenn sie auch im Verhältniss zu den andern Bestandtheilen sehr gering bleibt, etwas von einer Zeit zur andern. Aus der unten folgenden

Tabelle lässt sich ersehen, dass der Gehalt an Jod und Chlor, wie es scheint, in keinem Verhältniss zu einander steht. Ich mache darauf aufmerksam, dass in den Gewichten, welche weiter unten für Chlor angegeben sind, kleine Mengen Brom mitinbegriffen sein können; denn ich bezeichne als Chlorsilber den ganzen mittelst salpetersauren Silbers nach Abzug des Jodsilbers erhaltenen Niederschlag.

Wollte man annehmen, dass der stärkste Silberniederschlag, der gefunden wurde, und sich auf 0,0115 belief, blos aus Bromsilber bestände, so wäre der Bromgehalt im Maximum 0,0048. Und doch findet Herr Henry 0,0324 Grm. Brom. Diese zwei Zahlen sind schon sehr verschieden von einander, wenn man gar kein Chlor in Rechnung nimmt. Berechnet man endlich den Silberniederschlag, welchen man aus dem Wasser von Jod, Chlor und Brom erhält (den 15. Nov. 1856), so ergiebt sich dafür die Zahl 0,4519. Auf der andern Seite war die niedrigste Ziffer für denselben Niederschlag (den 8. Juni 1856) 0,0300 Grm. Während das Gewicht des Silberniederschlags, welcher den von Herrn Henry für dieselben Substanzen gefundenen Quantitäten entspricht, 0,2974 ist, bliebe, nach diesem Chemiker dieses Gewicht constant.

Das Chlorsilber allein des Herrn Henry würde 0,0464 wägen.

Kalk und Bittererde.

Ich nehme mit Herrn Henry an, dass das Jod hauptsächlich an Kalk und Bittererde gebunden ist; desswegen habe ich einige Mal diese zwei Basen quantitativ bestimmt, um sie mit dem Gewichte des Jodes zu vergleichen. Das Gewicht des Kalks bleibt sich ziemlich gleich; dagegen ist das der Bittererde einigem Wechsel unterworfen. Bei beiden findet eine Abnahme statt zu gleicher Zeit, wenn der Jodgehalt schwächer wird, welche Erscheinung bestätigt, dass das Jod an diese zwei Basen gebunden ist.

Ausserdem lässt sich wegen der leichten Zersetzung des Jodsalzes nicht annehmen, dass die Base Kali sei.

Eisen.

Mehrere Chemiker haben behauptet, dass das Jod in altigen Quellen hauptsächlich an Eisenoxyd gebunden diess scheint aber im Wasser von Saxon nicht der zu sein, denn das Eisenoxyd st darin in ganz unbeender Quantität vorhanden und zuweilen findet man gar keins, selbst wenn das Wasser jodhaltig ist.

Uebersichtstabelle

ber den Gehalt an Jod, Chlor, Kalk und Bittererde in einem Kilogramm Wasser.

Jod.	Chlor (Brom).	Kalk.	Bittererde.
Erste Reihe vom 15. Nov. 1856.			
Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
0,2257	0,0080	0,1613	0,1344
0,0328	0,0080	0,1576	0,1124
0,0292	—	0,1426	0,0635
0	0,0106	0,1351	0,0611
0	0,0096		
Zweite Reihe vom 17. Mai 1856.			
0	0,0115		
0	0,0115		
0	0,0106		
0	0,0115		
0	0,0106		
0	0,0106		
0	—	0,1538	0,0708
0	0,0098		
0	—		
0,00002	—	0,1501	0,0770
0,00002	0,0099		
Dritte Reihe vom 8. Juni 1856.			
0,0259	0,0061		
0,000006	0,0075		
0,0094	0,0080		
0,0282	0,0066		
0,0282	—	0,1653	0,0871
0,0251	0,0065		
0	0,0093		
Vierte Reihe, Ende September 1856.			
0,0000005	0,0090	0,1261	
Mai 1857.			
0,0524	0,0091	0,1407	0,0854
September 1858.			
0,0070	0,0111	0,1486	0,0689
0,0353	—	0,1666	0,0807
Fünfte Reihe, 19. October 1852.			
0,1485	0,0092		

Schluss.

Ich habe den analytischen Theil der verschiedenen Bestandtheile des Wassers von Saxon sehr weitläufig behandeln müssen, um anzuzeigen, wie ich zu Resultaten gekommen bin, welche mit denen des Herrn Henry in geradem Widerspruch stehen.

Gestützt auf die von mir erhaltenen Resultate kann ich die Frage, welche ich bei Beginn dieser Abhandlung mir gestellt habe, dahin beantworten, dass der Jodgehalt im Wasser von Saxon Unterbrechungen und Schwankungen unterworfen ist, ohne dass man bis jetzt eine gewisse Regelmässigkeit in der Erscheinung der Intermittenz nachweisen kann.

Diese ausserordentliche Erscheinung, welche bis heute einzig in ihrer Art ist, scheint mir ausser allem Zweifel und bestätigt das Ergebniss meiner fürheren vor Veröffentlichung der Abhandlung des Herrn Henry ausgeführten Analyse.

Ich kann auch nicht an das Vorhandensein eines schwefelhaltigen Princips glauben, welchem Herr Henry die Erfolglosigkeit der Reactionen beim Aufsuchen des Jodes zuschreibt.

Somit halte ich die Existenz von Unterbrechungen und Schwankungen im Jodgehalte für festgestellt und gedenke in dem zweiten Theile dieser Abhandlung

1) das Ergebniss der quantitativen Bestimmungen der im Obigen nicht aufgeführten Bestandtheile mitzutheilen, um damit die Zusammensetzung der Quelle von Saxon vollständig zu geben,

2) eine Erklärung über die Intermittenz des Jodes zu versuchen.

II.
Ueber die chemische Polarisation des Sauerstoffs.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus d. gel. Anzeigen d. kgl. bayer. Akad. d. Wissensch. No. 18—21.)

Nachdem einmal die Thatsachen ermittelt waren, aus denen ich den Schluss ziehen zu dürfen glaubte, dass der Sauerstoff in zwei thätigen Zuständen existiren könne, welche sich zu einander wie positiv zu negativ verhalten, so musste ich es für möglich, ja wahrscheinlich halten, dass unter geeigneten Umständen der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde, d. h. gleichzeitig in seinen beiden gegensätzlich-thätigen Zuständen: als ⊕ und ⊖ auftrete, gerade so, wie die beiden Elektricitäten, von denen nie nur die eine hervorgerufen werden kann, ohne dass nicht gleichzeitig auch die entgegengesetzte im äquivalenten Verhältnisse zum Vorschein käme. In wie weit die Ergebnisse meiner neuesten über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen die Richtigkeit einer solchen Vermuthung dargethan haben, werden die nachstehenden Angaben zeigen.

I.
Ueber die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes.

Es dürfte zum leichtern Verständniss der weiter unten beschriebenen Thatsachen dienlich sein, wenn ich zuvörderst das charakteristische Verhalten eines aus wässriger phosphoriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd künstlich bereiteten Gemisches zu einer Reihe verschiedenartiger Substanzen näher angebe:

1) Besagtes Gemisch mit verdünnter Chromsäurelösung (1 p.C. CrO_3 enthaltend) zusammengebracht, färbt sich erst blau, entwickelt aber bald gewöhnliches Sauerstoffgas und

wird dauernd grün in Folge der Bildung eines Chromoxydsalzes. Verdünnte phosphorige Säure für sich allein reducirt die gelöste Chromsäure nicht, wie auch aus einem Gemisch beider Säurelösungen selbstverständlich kein Sauerstoffgas sich entbindet.

2) Das Gemisch enfärbt augenblicklich die Uebermangansäure- oder Kalipermanganatlösung unter lebhafter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung eines Manganoxydulsalzes. Reine verdünnte phosphorige Säure reducirt zwar auch die Uebermangansäure zu Oxydul, aber langsamer und natürlich ohne Entbindung von Sauerstoffgas.

3) Das Gemisch entwickelt mit Bleisuperoxyd gewöhnliches Sauerstoffgas unter Bildung eines Bleioxydsalzes.

4) Das stark mit Wasser versetzte Gemisch bläut den verdünnten Jodkaliumkleister (aus einem Theile Jodkalium, zehn Theilen Stärke und tausend Theilen Wasser bestehend) nicht mehr für sich allein (das concentrirtere Gemisch thut diess), augenblicklich aber beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung (aus einem Theile krystallisirten Salzes und 500 Theilen Wasser bestehend). Natürlich bringt die reine verdünnte Phosphorsäure diese Bläuung nicht hervor, und ich will bei diesem Anlass die unlängst von mir gemachte Angabe in Erinnerung bringen, nach welcher die kleinsten in Wasser enthaltenen Mengen von HO_2 dadurch entdeckt werden können, dass man einer solchen Flüssigkeit erst einigen verdünnten Jodkaliumkleister beimengt und dann mehrere Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zufügt. Im Falle der Anwesenheit schwächster Spuren von Wasserstoffsuperoxyd färbt sich sofort das Gemisch noch deutlich blau.

5) Das Gemisch, durch Indigolösung auch nur mässig stark gebläut, entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich, beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung aber augenblicklich.

6) Das Gemisch kann stundenlang auf einer Temperatur von 100° erhalten werden, ohne dass es das Vermögen einbüsste, unter Mitwirkung einer verdünnten Eisenoxydulsalzlösung den Jodkaliumkleister zu bläuen.

7) Platinmohr, mit dem Gemisch in Berührung gesetzt, verursacht keine wahrnehmbare Sauerstoffgasentwickelung, bei längerem Schütteln dieses Metallpulvers mit der Flüssigkeit geht jedoch deren Fähigkeit, unter Beihilfe von Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister zu bläuen, völlig verloren.

8) Das Gemisch kann tagelang mit fein zertheiltem Phosphor in Berührung stehen, ohne dass es aufhörte den Jodkaliumkleister beim Zufügen von Eisenvitriollösung zu bläuen, bei noch längerem Zusammenstehen geht jedoch dieses Bläuungsvermögen verloren.

Sehen wir nun, wie die saure Flüssigkeit sich verhält, welche bei der Einwirkung des Phosphors auf feuchtes atmosphärisches oder (mittelst der Luftpumpe) verdünntes reines Sauerstoffgas entsteht und in welcher die Chemiker bis jetzt nichts Anderes als phosphorige Säure nebst einiger Phosphorsäure gefunden haben.

Lässt man eine Anzahl zolllanger Phosphorstücke von reiner Oberfläche, zur Hälfte in Wasser tauchend, bei einer Temperatur von 16—20° in einer offenen Porcellanschaale 18—24 Stunden liegen, so wird die vom Phosphor abgegossene saure Flüssigkeit folgende Reactionen zeigen:

1) Beim Vermischen der Flüssigkeit mit wenig verdünnter Chromsäurelösung färbt sie sich anfänglich etwas blau, es tritt jedoch sofort eine mehr oder minder reichliche Entbindung von gewöhnlichem Sauerstoffgas ein, je nach längerer oder kürzerer Einwirkung des Phosphors auf den atmosphärischen Sauerstoff und nimmt das Gemisch, falls nicht zu viel Chromsäurelösung angewendet worden, dauernd eine rein grüne Färbung an, welche von einem Chromoxydsalze herrührt, wie daraus erhellt, dass sich aus der grünen Flüssigkeit Chromoxyd fällen lässt.

2) Uebermangansäure- oder Kalipermanganatlösung wird durch unsere Flüssigkeit augenblicklich entfärbt unter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung eines Manganoxydulsalzes.

3) Mit Bleisuperoxyd in Berührung gesetzt, entbindet

die Flüssigkeit gewöhnliches Sauerstoffgas unter Bildung eines Bleioxydsalzes.

4) Die gehörig stark mit Wasser versetzte Flüssigkeit vermag für sich allein den verdünnten Jodkaliumkleister nicht zu bläuen (die concentrirtere thut diess), fügt man aber diesem Gemisch einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zu, so tritt augenblicklich die tiefste Bläuung ein.

5) Die mit Indigotinctur gebläuete Flüssigkeit entfärbt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich, augenblicklich aber beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung.

6) Die Flüssigkeit kann stundenlang unter jeweiliger Ergänzung des verdampften Wassers im Sieden erhalten werden, ohne das Vermögen einzubüssen, den Jodkaliumkleister mit Beihülfe einer verdünnten Eisenoxydulsalzlösung zu bläuen.

7) Platinmohr in die Flüssigkeit eingeführt, verursacht keine sichtliche Entbindung von Sauerstoffgas, wird derselbe aber längere Zeit mit der Flüssigkeit geschüttelt, so verliert diese die Fähigkeit, den Jodkaliumkleister zu bläuen.

8) Die Flüssigkeit kann tagelang mit feinzertheiltem Phosphor in Berührung stehen, ohne die Fähigkeit zu verlieren den verdünnten Jodkaliumkleister mit Hülfe von Eisenvitriollösung zu bläuen, bei noch längerem Zusammenstehen wird jedoch dieses Vermögen eingebüsst.

Vergleichen wir das Verhalten unserer Flüssigkeit mit demjenigen des aus phosphoriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd künstlich bereiteten Gemisches, so zeigt sich zwischen beiden die vollkommenste Uebereinstimmung, welcher Gleichheit halber wir auch wohl berechtigt sind, den Schluss zu ziehen, dass in besagter Flüssigkeit HO_2 enthalten sei und somit bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischem oder reinem (verdünntem) Sauerstoffgase ausser phosphoriger Säure und Phosphorsäure auch noch Wasserstoffsuperoxyd und zwar unter geeigneten Umständen in merklicher Menge gebildet werde.

Ich will im Vorbeigehen bemerken, dass es leicht ist, eine Flüssigkeit zu erhalten, welche z. B. mit Kalipermanganatlösung vermischt, verhältnissmässig wenigstens, viel Sauerstoffgas liefert, wie aus nachstehender Angabe erhellen wird. Nachdem ich sechs zolllange und ziemlich dicke Phosphorstücke, zur Hälfte ihres Umfanges mit Wasser bedeckt, in einer entsprechend grossen offenen Porcellanschaale bei einer Temperatur von 18° etwa zwanzig Stunden lang der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt hatte, entbanden zehn Cubikcentimeter der vom Phosphor abgegossenen und in einer graduirten Röhre mit Kalipermanganatlösung vermischten Flüssigkeit zwölf Cubikcentimeter gewöhnlichen Sauerstoffgases, was die Anwesenheit einer schon merklichen Menge von Wasserstoffsuperoxyd anzeigt. Bei geeignetem Verfahren habe ich Flüssigkeiten erhalten, welche noch stärker als die eben erwähnte mit HO_2 beladen waren und ich will bei dieser Gelegenheit noch nachträglich bemerken, dass nur eine solche an Wasserstoffsuperoxyd verhältnissmässig reiche Flüssigkeit durch verdünnte Chromsäure noch merklich gebläut wird.

Es mag allerdings auffallend erscheinen, neben der für leicht oxydirbar geltenden phosphorigen SäureW asserstoffsuperoxyd, welches doch so bereitwillig die Hälfte seines Sauerstoffes an eine Reihe oxydirbarer Materien abgibt, zu bestehen und sich zu bilden vermag, wie es auch sonderbar genug aussieht, dass sogar Phosphor mit HO_2 in Berührung stehen kann, ohne dasselbe sofort zu Wasser zu reduciren. Indessen kennen wir bereits mehrere Thatsachen ganz gleicher Art, wie z. B. das ozonisirte Terpentinöl und den gleich beschaffenen Aether, in welchen Substanzen ebenfalls activer Sauerstoff neben sonst so leicht oxydirbaren Materien zu bestehen vermag.

Vor allem muss ich nun auf den bedeutsamen Umstand aufmerksam machen, dass in dem Wasser, welches den der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzten Phosphor bespült, so lange auch nicht die geringste Spur von Wasserstoffsuperoxyd ($HO + \oplus$) sich auffinden lässt, als noch kein ozonisirter Sauerstoff ($\ominus$) zum

Vorschein gekommen, dass aber bald nach merklich eingetretener Ozonisation auch HO_2, in dem besagten Wasser nachweisbar ist. Es lässt sich dieses gleichzeitige Auftreten von ⊖ und HO + ⊕ in folgender Weise leicht ermitteln. Man bringe einige (in mehrere Stückchen zertheilte) Grammen Phosphor von reiner Oberfläche in ein kleines Becherglas, dessen Boden mit so viel Wasser bedeckt ist, dass letzteres einen Theil des Phosphors bespült. Ist die Temperatur 18—20°, so kommt unter diesen Umständen bald ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein, wie man sich hievon durch ein befeuchtetes Stück Jodkaliumstärkepapier, in die Nähe des Phosphors gebracht, leicht überzeugen kann. Gibt man nun dem Wasser des Gefässes eine kreisende Bewegung so, dass die Flüssigkeit die Phosphorstücke bald bedeckt, bald davon wieder abläuft und hat man diese Operation auch nur einige Minuten lang fortgesetzt, so enthält jetzt das vom Phosphor abgegossene Wasser schon so viel Wasserstoffsuperoxyd, dass dessen Anwesenheit mittelst verdünnten Jodkaliumkleisters und eines Tropfens Eisenvitriollösung nachgewiesen werden kann.

Ein solches gleichzeitiges Auftreten des ozonisirten Sauerstoffes in der über dem Phosphor stehenden Luft mit dem Wasserstoffsuperoxyd in dem den Phosphor bespülenden Wasser muss um so auffallender erscheinen, als nach meinen neuern Versuchen ⊖ und HO + ⊕ beim Zusammenschütteln in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser sich umsetzen.

Wie lange ich auch ozonisirten oder gewöhnlichen Sauerstoff mit Wasser behandeln mochte, niemals ist es mir gelungen, dadurch selbst nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, welches negative Ergebniss wohl zu dem Schlusse berechtiget, dass das bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftretende Wasserstoffsuperoxyd weder aus dem gleichzeitig zum Vorschein kommenden ozonisirten — noch aus gewöhnlichem Sauerstoff entstanden sei, was übrigens schon der einfache Umstand unwahrscheinlich machen muss, dass der thätige Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes im ⊕-Zustande sich befindet

———

während der ozonisirte Sauerstoff = ⊖ und der gewöhnliche = O ist.

Kann aber HO + ⊕ nicht aus HO und ⊖ oder O sich bilden und ist es Thatsache, dass nur dann Wasserstoffsuperoxyd sich erzeugt, wenn ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt, so fragt es sich, in welchem ursächlichen Zusammenhange dieses gleichzeitige Auftreten von positiv- und negativ-activem Sauerstoffe stehe.

Mit Bezug auf ⊖ und ⊕, welche bei der langsamen Verbrennung des Phosphors auftreten: ⊖ im freien Zustand und ⊕ an Wasser gebunden, ist es gewiss, dass beide aus O entspringen, welche Thatsache meines Bedünkens zu der Annahme führen muss, dass unter dem Berührungseinflusse des Phosphors der unthätige oder neutrale Sauerstoff chemisch entzweiet, polarisirt, differencirt, in zwei gegensätzlich - thätige Zustände versetzt werde, oder wie man sonst immer diesen merkwürdigen Vorgang bezeichnen mag.

Da das Wasser mit positiv-activem Sauerstoff verbindbar ist, so nimmt jenes diesen auch auf, um damit Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, während der gleichzeitig auftretende negativ-active Sauerstoff seiner Gasförmigkeit halber theilweise in die über dem Phosphor stehende Luft als Ozon sich zerstreut, dem grössern Theile nach aber sofort verwendet wird zur Bildung von phosphoriger Säure, welche nach obigen Angaben, wie auch der Phosphor selbst, mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung stehen kann, ohne diesem sofort seinen thätigen Sauerstoff zu entziehen. Möglich, ja wahrscheinlich ist auch, dass Antheile der unter dem polarisirenden Einflusse des Phosphors hervorgerufenen ⊕ und ⊖ sofort wieder zu O oder neutralem Sauerstoffe sich ausgleichen.

Wie man aus den voranstehenden Mittheilungen ersieht, sind die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors stattfindenden Vorgänge weniger einfach, desshalb aber auch interessanter als man dieselben sich bisher gedacht, und sie haben mich auf's Neue davon überzeugt dass in ihnen ein chemisches Fundamentalphänomen uns vorliegt, welches einmal richtig und vollständig verstanden,

nicht fehlen kann, zu einer namhaften Erweiterung der theoretischen Chemie zu führen.

Natürlich sind wir dermalen noch nicht im Stande, die nahe liegenden Fragen zu beantworten: auf welchem Grunde die ⊕- und ⊖-Zustände des Sauerstoffes beruhen und wie der Phosphor den neutralen Sauerstoff chemisch polarisire. Das Einzige, was wir im Interesse der Wissenschaft für jetzt zu thun vermögen, ist nachzuweisen, dass die durch den Phosphor bewerkstelligte chemische Polarisation des indifferenten Sauerstoffes keine vereinzelte, sondern eine allgemeine Thatsache sei und der Inhalt der nachstehenden Mittheilungen wird, wie ich glaube, diesem nächstliegenden Ziele uns schon etwas näher bringen.

II.

Ueber die bei der langsamen Verbrennung des Aethers stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes.

Es ist eine schon längst bekannte Thatsache, dass wie der Phosphor so auch der Aether langsam verbrennen kann und bald, nachdem ich ermittelt hatte, dass bei der langsamen Verbrennung des erstgenannten Körpers ozonisirter Sauerstoff auftrete, fand ich, dass auch bei derjenigen des Aethers eine in ihren oxydirenden Wirkungen das Ozon nachahmende Materie zum Vorschein komme. (Man sehe hierüber meine 1845 erschienene Denkschrift „Ueber die langsame und rasche Verbrennung der Körper in atmosphärischer Luft").

Die Thatsache nun, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors nicht nur ozonisirter Sauerstoff, sondern gleichzeitig mit ihm auch ⊕ in dem Wasserstoffsuperoxyd auftrete, musste mich zu der Vermuthung führen, dass ein gleicher Vorgang auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers statt finde, d. h. HO_2 sich erzeuge, was in der That geschieht, wie diess die nachstehenden Angaben ausser Zweifel stellen werden.

Bevor ich jedoch in das Einzelne der Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen eintrete, will ich bemerken, dass gelöste Chromsäure in Verbindung mit Aether auf das Wasserstoffsuperoxyd

ein noch empfindlicheres Reagens ist als die genannte Säurelösung für sich allein. Zuvor färbt sich letztere bekanntermassen beim Vermischen mit merklichen Mengen von HO_2 tiefblau, welche Färbung jedoch schnell wieder verschwindet in Folge der unter dem Einflusse von CrO_3 bewerkstelligten Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas (man sehe hierüber meine frühern Mittheilungen). Kleine Mengen von HO_2 bringen nur eine schwache und rasch vorübergehende Grünung oder Verdunkelung der verdünnten Chromsäurelösung hervor, während wenig Aether mit Spuren von HO_2 vermischt, beim Schütteln mit einigen Tropfen der erwähnten Säurelösung schon merklich stark sich bläut und diese Färbung längere Zeit beibehält, wesshalb auch mittelst Chromsäurelösung noch sehr geringe Quantitäten Wasserstoffsuperoxydes dadurch sich nachweisen lassen, dass man die HO_2-haltige Materie mit Aether zusammenbringt und das Gemisch mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäure schüttelt, unter welchen Umständen der von der übrigen Flüssigkeit sich abscheidende Aether mehr oder weniger stark gebläut erscheint, je nach der Menge des vorhandenen Wasserstoffsuperoxydes. Ob nun angenommen werde, dass besagte Bläuung von gebildeter Ueberchromsäure herrühre, wie diess einige Chemiker gethan, oder ob man diese Färbung einer im Aether gelösten lockern Verbindung von Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd zuschreibe, wie ich zu thun geneigt bin, ist für die vorliegende Frage völlig gleichgiltig, weil es sich hier nur um die Nachweisung von $\oplus$ handelt.

Um Aether langsam zu verbrennen, giesse man etwa ein Gramm dieser Flüssigkeit mit mehreren Grammen Wasser in eine lufthaltige litergrosse Flasche, führe dann das eine zur Spirale aufgewundene und nicht ganz bis zum Glühen erhitzte Ende eines etwas dicken Platindrahtes in das Gefäss ein, wodurch sofort die langsame Verbrennung des in der Flasche enthaltenen und mit atmosphärischem Sauerstoff vermengten Aetherdampfes bewerkstelligt wird. Schüttelt man nun mit dem Luftgehalte des Gefässes die Flüssigkeit einige Augenblicke zusammen, so

hat sie schon die Eigenschaft erlangt, sich durch einige Tropfen verdünnter Chromsäurelösung merklich bläuen zu lassen und fügt man sofort unter Schütteln der Flüssigkeit noch einige weitere Grammen Aether zu, so zeigt dieser nach seiner Abscheidung von der übrigen Flüssigkeit eine prachtvolle intensiv-lasurblaue Färbung, welche erst im Laufe mehrerer Stunden wieder verschwindet. Wiederholt man rasch hintereinander zehn bis zwölf Male das Einführen der erhitzten Platinspirale in das wasserhaltige, mit Aetherdampf und atmosphärischem Sauerstoffgas gefüllte Gefäss und eben so oft das Schütteln der Flüssigkeit mit dem jedesmaligen Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers unter jeweiligem Einblasen von Luft (weil bei jeder Verbrennung des Aetherdampfes der Sauerstoffgehalt des Gefässes grossen Theiles verbraucht wird), so färbt sich besagte Flüssigkeit beim Vermischen mit Chromsäurelösung noch tiefer blau, wie natürlich auch der sofort damit geschüttelte Aether das Gleiche thut.

Diese Bläuung der Flüssigkeit allein schon beweist nach meinem Ermessen zur vollen Genüge, dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden; es bringt indessen unsere Flüssigkeit auch noch andere Wirkungen hervor, welche nur in der Annahme ihre Erklärung finden, dass unter den manigfaltigen Erzeugnissen der in Rede stehenden Verbrennung sich HO_2 befinde. Hat man sich in der vorhin erwähnten Weise eine Flüssigkeit bereitet, welche durch Chromsäurelösung stark gebläut wird und wendet man dieselbe unmittelbar *) nach ihrer Darstellung an, so zeigt sie noch folgende charakteristische Reactionen.

1) Sie entfärbt die durch SO_3 oder NO_5 etwas angesäuerte Kalipermanganatlösung augenblicklich unter Bil-

*) Diess muss desshalb geschehen, weil der grössere Theil des Wasserstoffsuperoxydgehaltes dieser Flüssigkeit schnell wieder verschwindet, ohne dass dabei Sauerstoffgas sich entbände, unstreitig in Folge chemischer Vorgänge, welche andere in ihr enthaltene Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers verursachen, die ich aber bis jetzt noch nicht habe genauer ermitteln können.

dung eines Manganoxydulsalzes und lebhafter Entbindung von gewöhnlichem Sauerstoffgas, welches jedoch mit einigem Dampfe des der Verbrennung entgangenen und in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Aethers vermengt und daher etwas explosiv ist.

2) Sie wird, wie schon bemerkt, im frischesten Zustande durch verdünnte Chromsäurelösung gebläuet; es nimmt jedoch dieses Gemisch unter Entwickelung von gewöhnlichem Sauerstoffgas bald eine durch Grün hindurch gehende gelbe Färbung an (von der zugesetzten CrO_3 herrührend), nicht aber bei Anwesenheit von SO_3 oder NO_5, unter welchen Umständen eine noch reichlichere Sauerstoffentwickelung stattfindet und ein Chromoxydsalz gebildet wird; durch welches die Flüssigkeit dauernd grün sich färbt.

3) Sie reducirt die Lösungen der Manganate, Ferrate und Hypochlorite augenblicklich unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

4) Mit Bleisuperoxyd zusammengebracht, entbindet sie Sauerstoffgas unter Reduction von PbO_2 zu PbO, welche bei Anwesenheit von NO_5 sehr rasch bewerkstelligt wird unter Bildung von Bleioxydnitrat.

5) Sie bläut für sich allein die Guajaktinctur nicht, wohl aber sofort und auf das Tiefste unter Mithilfe von Blutkörperchen oder verdünnter Eisenvitriollösung.

6) Sie bläut rasch ein Gemisch verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung, was eine wässerige Lösung reinen Aethers nur sehr langsam thut.

Nach meinen unlängst über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes der Akademie gemachten Mittheilungen habe ich kaum nöthig zu bemerken, dass alle die eben erwähnten Reactionen des Erzeugnisses der langsamen Verbrennung des Aethers auch diejenigen von HO_2 oder eines aus letzterem und der wässerigen Lösung des reinen Aethers bereiteten Gemisches sind, wesshalb ich mich auch zu der Annahme berechtiget glaube, dass wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors so gleichfalls bei derjenigen des Aethers in merklichen Mengen

Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde und somit ⊕ zum Vorschein komme.

Es fragt sich nun, ob bei der letzterwähnten Verbrennung auch ozonisirter Sauerstoff oder ⊖ auftrete, sei es im freien oder gebundenen Zustande.

In Bezug auf diese Frage will ich zunächst bemerken, dass Streifen ungeleimten Papieres, erst mit frischer Guajaktinctur getränkt und dann nahezu getrocknet, beim Einführen in das Gefäss, in welchem eben die langsame Verbrennung des Aetherdampfes mittelst der erhitzten Platinspirale bewerkstelligt wird, sich bläuen, wie so beschaffene Streifen auch in ozonisirtem Sauerstoff die gleiche Färbung annehmen, während das Wasserstoffsuperoxyd für sich allein diese Wirkung durchaus nicht hervorzubringen vermag.

Aus meinen frühern Versuchen ist ferner bekannt, dass feuchtes Jodkaliumstärkepapier sofort auf das Tiefste sich bläut beim Einführen desselben in den Raum, wo durch erwärmtes Platin die langsame Verbrennung des Aetherdampfes eingeleitet wird, gerade so, wie diess geschieht, wenn man den durch Phosphor oder auf elektrolytischem Wege ozonisirten Sauerstoff mit dem erwähnten Reagenspapier in Berührung setzt, wogegen das Wasserstoffsuperoxyd keineswegs plötzlich, sondern nur nach und nach diese Wirkung hervorbringt.

Diese beiden Reactionen deuten zwar schon bestimmt genug darauf hin, dass sie durch ozonisirten Sauerstoff verursacht werden, lassen aber noch unentschieden, ob dieses ⊖ frei oder an irgend eine Materie gebunden sei; weil ja bekanntlich auch die Ozonide die beiden erwähnten Wirkungen eben so gut als der freie ozonisirte Sauerstoff hervorbringen können.

Bekanntlich ist die Nase ein äusserst empfindliches Reagens auf freies ⊖; denn es lässt sich nach meinen Beobachtungen das Ozon an seinem so ganz eigenthümlichen Geruch noch deutlich erkennen, wenn davon auch nur ein Halbmilliontel in einem geruchlosen Gase, wie z. B. in gewöhnlichem Sauerstoff, Wasserstoff oder Stickstoff enthalten ist. Nur an dem Erzeugniss der langsamen

Verbrennung des Aetherdampfes lässt sich auch nicht entfernt der Ozongeruch wahrnehmen, wohl aber tritt bei diesem Vorgang eine Materie auf, welche widrig stechend riecht, wie sie auch die Augen zum Thränenerguss reizt.

Schon vor geraumer Zeit machte ich der Akademie die Mittheilung, dass das Elayl (Oelbildende Gas) und ozonisirter Sauerstoff bei ihrem Zusammentreffen sich sofort verbinden und im Augenblicke ihrer Vereinigung eine Substanz entstehe, welche gerade so riecht und die Augen beisst, wie diejenige, welche bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes gebildet wird. Diese und noch andere Thatsachen, deren weiter unten Erwähnung geschehen soll, wie auch die chemische Zusammensetzung des Aethers selbst liessen mich vermuthen, dass der im Augenblicke der langsamen Verbrennung des Aethers auftretende ozonisirte Sauerstoff an Elayl gebunden sei.

Um mir hierüber möglichste Gewissheit zu verschaffen, liess ich ölbildendes Gas in einem dreissig Liter grossen Ballon treten, dessen Luftgehalt vorher mittelst Phosphor so stark ozonisirt worden war, dass ein in das Gefäss gehaltener Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapiers augenblicklich blauschwarz sich färbte. Selbstverständlich wurde vor Einführung des Elayles in den Ballon der Phosphor nebst der sauren Flüssigkeit aus dem Gefäss entfernt und dasselbe zum Behufe der Beseitigung jeder Spur von phosphoriger Säure mit destillirtem Wasser sorgfältigst ausgespült.

Das aus der Vereinigung des ozonisirten Sauerstoffes mit Elayl entspringende Erzeugniss, welches im Augenblicke seiner Bildung als ein bläulich weisser Qualm im Ballon erscheint, stechend riecht, die Augen zum Thränen zwingt, Jodkaliumkleister rasch bläut, auch die mit frischer Guajaktinctur getränkten und halb trockenen Papierstreifen noch merklich blau färbt, liess ich durch etwa fünfzig in den Ballon gegossene Grammen Wasser aufnehmen, was leicht und ziemlich rasch erfolgt.

Die so erhaltene Flüssigkeit, im frischesten Zustand angewendet, röthet schon deutlich das Lakmuspapier und besitzt überdiess das Vermögen für sich allein den Jod-

kaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen, wie auch der Guajaktinctur diese Färbung in mässigem Grade zu ertheilen. Diese Eigenschaft geht jedoch von selbst ziemlich bald verloren, wie daraus erhellt, dass nach Verfluss nur weniger Stunden die Flüssigkeit besagte Reactionen nicht mehr hervorbringt, während dagegen ihr Gehalt an Säure einstweilen sich merklich vermehrt hat.

Die rasche Veränderung unserer Flüssigkeit hat, wie ich diess schon in einer frühern Mittheilung angegeben, hauptsächlich darin ihren Grund, dass sich das in Wasser gelöste Ozonelayl ziemlich schnell in Ameisensäure verwandelt und die Akademie wird sich noch erinnern, dass ich ihr vor einigen Jahren eine Probe dieser Säure überschickte, welche aus ozonisirtem Sauerstoff und ölbildendem Gas erzeugt worden war.

Weiter oben sind die für das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden Reactionen angeführt worden, welche das ganz frische (von Wasser aufgenommene) Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers verursacht und jetzt will ich auch diejenigen Wirkungen der gleichen Flüssigkeit angeben, welche sie gerade so hervorbringt, wie diess das frisch in Wasser gelöste ozonisirte Elayl thut. Besagte Flüssigkeit hat nämlich unmittelbar nach ihrer Darstellung das Vermögen das Lakmuspapier stark zu röthen und für sich allein den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen, verliert dasselbe jedoch ebenfalls schon im Laufe weniger Stunden unter merklicher Vermehrung ihres Säuregehaltes, welchem letztern alle Eigenschaften der Ameisensäure zukommen. Allerdings vermag selbst die frischeste Flüssigkeit für sich allein die Guajaktinctur nicht im Mindesten zu bläuen; aber auch die frische Ozonelayllösung, welche erwähntermassen eine solche Reaction in merklichem Grade verursacht, bringt dieselbe nicht hervor, falls die Flüssigkeit vorher mit einer merklichen Menge Wasserstoffsuperoxyd vermischt worden ist, so dass also die Wirkungslosigkeit des frischen Erzeugnisses der langsamen Verbrennung des Aethers auf die Guajaktinctur

nicht beweist, dass in demselben kein ozonisirtes Elayl vorhanden sei.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das frische Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers die Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxydes und Elaylozonides in sich vereiniget, d. h. die charakteristischen Reactionen des Einen und Andern hervorbringt, oder wie ein Gemisch beider sich verhält; es wird daher wohl erlaubt sein hieraus den Schluss zu ziehen, dass diese Verbindungen auch wirklich in der besagten Flüssigkeit vorhanden seien, dass folglich bei der langsamen Verbrennung des Aethers die beiden thätigen Sauerstoffarten gleichzeitig auftreten und somit auch unter diesen Umständen der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde.

Die chemische Zusammensetzung des Aethers ist bekanntlich so, dass man ihn eben so gut für ein Elaylhydrat als für Aethyloxyd ansehen kann und wird, wie ich diess annehme, bei der langsamen Verbrennung desselben wirklich Wasserstoffsuperoxyd und ein Elaylozonid gebildet, so denke ich mir, dass diess in folgender Weise geschehen könnte. Unter dem doppelten Einflusse des erwärmten Platins und Aetherdampfes wird der anwesende neutrale Sauerstoff in merklicher Menge chemisch polarisirt; das in Folge hievon auftretende ⊕ verbindet sich sofort mit dem HO des Aethers zu Wasserstoffsuperoxyd, während das gleichzeitig erscheinende ⊖ (wenigstens zum Theil) mit dem Elayl desselben Aethers zusammentritt, um Elaylozonid zu bilden, welche beiden Verbindungen vom anwesenden Wasser leicht aufgenommen werden.

Da nach obigen Angaben das Elaylozonid ziemlich rasch in Ameisensäure sich verwandelt, so ist wohl diese in dem Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers ebenfalls auftretende Säure erst aus jener Verbindung entstanden und nicht als ein unmittelbares Verbrennungsproduct anzusehen.

Mit Voranstehendem soll jedoch keineswegs die Behauptung ausgesprochen sein, dass bei besagter Verbrennung keine andern als die bezeichneten Vorgänge gleichzeitig stattfinden und dabei einzig nur Wasserstoffsuper-

oxyd und ozonisirtes Elayl als ursprüngliche Verbrennungserzeugnisse auftreten. Die Chemiker haben sich schon vielfach mit den Materien beschäftigt, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers zum Vorschein kommen und als solche ausser Ameisensäure auch Aldehyd nebst Essigsäure bezeichnet; mehr aber als nur wahrscheinlich für mich ist, dass dabei, es sei in ursprünglicher oder abgeleiteter Weise, noch andere Substanzen gebildet werden, welche bis jetzt den Chemikern entgangen sind, und über deren Zusammensetzung wir daher dermalen noch nichts wissen. Es dürfte in der That kaum ein anderes chemisches Phänomen geben, welches so verwickelt wäre, wie dasjenige der besagten Verbrennung, wesshalb es sicherlich auch noch lange anstehen wird, bis die Chemiker diesen Knäuel gleichzeitig stattfindender und durcheinander laufender Vorgänge entwirrt haben. Die Hauptschwierigkeit, über die ursprünglichen Erzeugnisse dieser Verbrennung in's Klare zu kommen, liegt in dem Umstande, dass nebeneinander und gleichzeitig Materien entstehen, welche unmittelbar nach ihrer Erzeugung chemisch verändernd aufeinander einwirken, so dass das Untersuchungsmaterial einem unter der Hand wirklich sich verwandelt, d. h. in demselben Verbindungen entstehen, die ursprünglich nicht vorhanden waren und Andere verschwinden, welche im Augenblicke der Verbrennung gebildet wurden.

Wie lückenhaft nun aber auch dermalen noch unsere Einsicht in diese verwickelten Vorgänge sein mag, so viel denke ich, wissen wir davon doch jetzt schon mit genügender Sicherheit, dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers Wasserstoffsuperoxyd sich bilde oder ⊕ auftrete und gleichzeitig noch eine andere Materie zum Vorschein komme, welche kaum daran zweifeln lässt, dass sie ⊖ enthalte. Darf diess aber als Thatsache angesehen werden, so wäre damit auch die Richtigkeit meiner Annahme bewiesen, dass wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, so auch bei derjenigen des Aethers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde.

Wenn ich auch die thatsächlichen Gründe, welche

oben angegeben worden sind, um das Stattfinden einer solchen Polarisation darzuthun, als triftig genug betrachte, so muss ich doch noch einiger weitern Thatsachen erwähnen, die zu Gunsten dieser Annahme sprechen nnd welche schon an und für sich interessant sind.

1) Schüttelt man reinsten in Wasser gelösten Aether mit ozonisirtem Sauerstoff zusammen, so verschwindet dieser ziemlich rasch und hat man in dieser Weise eine gehörige Menge von ⊖ durch Aetherlösung aufnehmen lassen, so reagirt die Flüssigkeit sauer, (durch Ameisensäure), ohne dass in ihr auch nur eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd entdeckt werden könnte.

2) Schüttelt man mit Wasserstoffsuperoxyd reinsten Aether lebhaft zusammen, so zeigt derselbe, nachdem er sich von HO_2 wieder abgeschieden, die Eigenschaft, beim Schütteln mit einiger Chromsäurelösung sich auf das Tiefste zu bläuen, welche Thatsache beweist, dass der Aether unter diesen Umständen merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd aufnimmt. Ich finde nun, dass ein solcher HO_2-haltiger Aether selbst im Laufe von Monaten keine merkliche Veränderung erleidet, d. h. derselbe immer gleich stark durch Chromsäurelösung sich bläuen lässt und nicht die geringste saure Reaction zeigt, woraus erhellt, dass das ⊕ des Wasserstoffsuperoxydes gegen den Aether gleichgiltig sich verhält und daher in dieser Beziehung sehr stark von ⊖ abweicht.

3) Reinster Aether, entweder mit reinem gewöhnlichen — oder atmosphärischem Sauerstoff in einer Glasflasche unter Einfluss des Lichtes längere Zeit in Berührung gelassen, reagirt sauer, was längst bekannt ist, derselbe erlangt aber auch, und diese Thatsache ist neu, die Eigenschaft beim Schütteln mit Chromsäurelösung sich zu bläuen, und zwar um so tiefer, je stärker seine saure Reaction. Ich besitze einen Aether, welcher jetzt etwa ein Jahrlang unter den erwähnten Umständen sich befindet und derselbe röthet nun nicht nur das Lakmuspapier ziemlich stark, sondern bläut sich auch beim Schütteln mit Chromsäurelösung auf das allertiefste lasurblau, wie er überhaupt alle die obenerwähnten das Wasserstoffsuperoxyd

kennzeichnenden Reactionen hervorbringt; z. B. für sich allein die Guajaktinctur nicht bläut, diess aber wohl bei Zusatz von Blutkörperchen oder verdünnter Eisenvitriollösung thut u. s. w.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass unter Lichteinfluss der neutrale Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Aether Wasserstoffsuperoxyd bildet und gleichzeitig auch Ameisensäure erzeugt und zwar so, dass mit der Menge von HO_2 auch diejenige der Säure sich mehrt. Insofern wir nun obigen Angaben und Erörterungen gemäss diese Bildung der Ameisensäure auf Rechnung des ozonisirten Sauerstoffes zu schreiben berechtigt sind, wie diejenige der phosphorigen Säure, welche bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entsteht, dürfen wir annehmen, dass auch bei der erwähnten Einwirkung des neutralen Sauerstoffes auf Aether dieses Element eine chemische Polarisation erleide in eben der Weise, nach welcher der gleiche Vorgang bei der durch erwärmtes Platin verhältnissmässig schnell bewerkstelligten langsamen Verbrennung des Aethers stattfindet.

Ein gleich beschaffener Aether lässt sich daher in wenigen Secunden und zwar auf folgende Weise erhalten. Man bringe etwa 10 Grm. Aether, der mit Chromsäurelösung geschüttelt, sich nicht im Mindesten bläut, in eine lufthaltige Flasche von mässiger Grösse, führe in dieselbe eine nicht bis zum Glühen erhitzte Platinspirale ein und schüttle hierauf einige Augenblicke die Flüssigkeit mit dem Luftgehalte des Gefässes zusammen, und dieser Aether wird sich beim Schütteln mit einiger Chromsäurelösung schon tief bläuen, wie er auch das Lakmuspapier merklich stark röthet u. s. w.

III.

Ueber die bei der Wasserelektrolyse stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes.

Es sind jetzt gerade zwanzig Jahre, seit von mir die Thatsache ermittelt wurde, dass bei der Elektrolyse des Wassers neben gewöhnlichem Sauerstoff auch ozonisirter an der positiven Elektrode entbunden werde, welche Ent-

deckung mich bestimmte, seither beinahe alle meine freie Zeit dem Studium des Sauerstoffes zu widmen.

Die neuern Ergebnisse meiner Untersuchungen über die zwei entgegengesetzt-thätigen Zustände dieses Körpers, namentlich aber die in den vorhergehenden Abschnitten besprochene Thatsache, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors und Aethers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde, d. h. ⊕ und ⊖ gleichzeitig auftreten, haben aufs Neue meine Aufmerksamkeit den Vorgängen zugewendet, welche bei der Wasserelektrolyse an der positiven Elektrode stattfinden, und es ist mir gelungen, bei diesen Untersuchungen mehrere Thatsachen aufzufinden, von denen ich glaube, dass sie neu und der Mittheilung werth seien. Schon während meiner ersten Arbeiten über diesen Gegenstand hatte ich Gelegenheit zu bemerken, dass bei Anwendung selbst starker Ströme der durch sie elektrolytisch entbundene Sauerstoff jeweilen völlig ozonfrei war, d. h. den Jodkaliumkleister auch nicht im Mindesten bläuete und mit de la Rive fand ich, dass bei einem kräftigen Strome eine niedrige Temperatur des zu elektrolysirenden Wassers und die Anwendung kleiner positiver Platinelektroden die Ozonerzeugung wesentlich begünstigen, eine Beobachtung, die später auch Herr Meidinger gemacht hat. Dieser Gelehrte veröffentlichte 1853 in den Liebig'schen Annalen eine Abhandlung, in welcher er die interessante Thatsache mittheilte, dass das die positive Elektrode umgebende Wasser, durch welches einige Zeit der Strom einer Säule gegangen, nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd enthalte, diess aber nur dann der Fall sei, wenn gleichzeitig auch eine Entbindung von ozonisirtem Sauerstoff stattfinde, und ich will hier gleich beifügen, dass die Ergebnisse meiner zahlreichen über diesen Gegenstand in neuester Zeit angestellten Untersuchungen nicht im Mindesten zweifeln lassen, dass bei der Wasserelektrolyse neben ⊖ auch ⊕ an der positiven Elektrode auftrete, wie diess aus nachstehenden Angaben hervorgehen wird. Waren die Umstände so beschaffen, dass während der Wasserelektrolyse nur gewöhnlicher — und durchaus kein ozonisirter Sauerstoff sich entband, so

konnte ich in dem die positive Elektrode umgebenden und durch SO_2 angesäuerten Wasser auch nicht die geringste Spur von Wasserstoffsuperoxyd mittest der obenerwähnten so äusserst empfindlichen Reagentien entdecken, selbst dann nicht, nachdem sechs Stunden lang der kräftige Strom einer aus acht Grove'schen Elementen bestehenden Säule durch die elektrolytische Flüssigkeit gegangen war, während bei veränderten Umständen, unter welchen eine starke Ozonentwickelung statt fand, in dem besagten Wasser schon nach einigen Minuten die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd auf das Augenfälligste sich nachweisen liess.

Bekanntlich wird nach meinen neuern Beobachtungen die durch NO_5 etwas angesäuerte Kalipermanganatlösung durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt in Folge der gegenseitigen Katalyse dieser Sauerstoffverbindungen, wesshalb ich auch die genannte Salzlösung des Reagens auf das bei der Wasserelektrolyse entstehende Wasserstoffsuperoxyd, d. h. ⊕ benütze und dabei in folgender Weise verfahre.

Es wird eine kurze, unten und oben offene, an einem Ende mit Blase verbundene Glasröhre mit NO_5 haltigem Wasser gefüllt, diese Flüssigkeit mittelst Kalipermanganatlösung deutlich roth gefärbt, die Röhre in ein mit angesäuertem Wasser gefülltes und von Eis und Kochsalz umgebenes kleines Becherglas gestellt, in letzteres die negative — in die Glasröhre die aus einem Platindrahte bestehende positive Elektrode eingeführt. Um zu sehen, ob sich an dieser Ozon entbinde, halte ich über das sich entwickelnde Sauerstoffgas einen Streifen feuchtes Jodkaliumstärkepapier, welcher mehr oder weniger stark und rasch sich bläuen wird, je nach der Menge des sich entwickelnden ozonisirten Sauerstoffes. Bleibt das Papier bei längerem Verweilen über der positiven Elektrode ungefärbt, so gilt diess selbstverständlich als Beweis, dass bei der Wasserelektrolyse kein Ozon auftritt.

Findet eine merklich starke Ozonentwickelung statt, so wird das durch Kalipermanganat geröthete NO_5 haltige Wasser schon nach wenigen Minuten farblos erscheinen, falls nämlich die Menge der angewendeten Flüssigkeit

licht zu gross und diese nur mässig stark gefärbt ist. Bei spärlicherer Ozonentbindung entfärbt sich auch die Flüssigkeit langsamer und kommt gar kein Ozon zum Vorschein, so behält sie ihre ursprüngliche rothe Färbung bei.

Aus der unter den erwähnten Umständen eintretenden Entfärbung, der die positive Elektrode umgebenden Flüssigkeit erhellt somit, dass die dort vorhandene Uebermangansäure zu Manganoxydul reducirt wird, welche Desoxydation nur durch Wasserstoffsuperoxyd oder eigentlich durch ⊕ bewerkstelliget werden kann, indem sich dasselbe mit dem ⊖ der Metallsäure zu unthätigem und desshalb frei werdenden Sauerstoff ausgleicht.

NO_5 haltige gelöste Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd setzen sich nach meinen Erfahrungen in Chromoxydnitrat, Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff um; bildet sich nun an der positiven Elektrode Wasserstoffsuperoxyd oder tritt überhaupt an derselben ⊕ auf, so muss auch die dem salpetersäurehaltigen Wasser beigemischte Chromsäure an besagter Elektrode zu Chromoxyd reducirt werden und meine Versuche haben gezeigt, dass diess in Wirklichkeit auch geschieht.

Färbt man NO_5haltiges Wasser anstatt durch Kalipermanganat roth, mittelst Chromsäurelösung schwach gelb und verfährt wie oben angegeben worden, so verschwindet diese Färbung nach und nach, rascher oder langsamer, je nachdem bei der Wasserelektrolyse mehr oder weniger Ozon sich entwickelt und wird die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt, welches mit der vorhandenen Salpetersäure ein Nitrat bildet. Kommt bei der Elektrolyse kein Ozon zum Vorschein, so wird auch die Chromsäure nicht desoxydirt, was man daran sieht, dass die Flüssigkeit ihre gelbe Färbung beibehält, wie lange auch der Strom durch dieselbe gehen mag. Es verdient jedoch auch bemerkt zu werden, dass CrO_3 unter sonst gleichen Umständen weniger leicht reducirbar ist als Mn_2O_7. Aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung fällt nach meinen Beobachtungen das Wasserstoffsuperoxyd Berlinerblau, weil unter diesen Umständen das Eisenoxydsalz durch das ⊕ des besagten Superoxydes

zu Oxydulsalz reducirt wird. Aus demselben Grunde, wesshalb die Uebermangansäure oder Chromsäure ihre Färbung an der positiven Elektrode verliert, müsste sich an letzterer die Lösung des erwähnten Salzgemisches bläuen und die Erfahrung lehrt, dass diese Färbung eintritt.

Wendet man ein Gemisch an, aus den stark verdünnten Lösungen der genannten Salze erhalten, d. h. ein solches, welches nur mässig stark gebräunt ist, so braucht dasselbe nicht lange die positive Elektrode zu umgeben, damit es erst grün, dann blau werde, und kaum brauche ich ausdrücklich zu erwähnen, dass diese Reaction um so schneller eintritt, je reichlicher sich an der positiven Elektrode Ozon entbindet, und dass sie gar nicht stattfindet, falls kein ⊖ zum Vorschein kommt. Für diejenigen, welche diese Versuche wiederholen wollen, bemerke ich, dass ich die eben beschriebenen Reductionswirkungen nur dann in augenfälliger Weise erhielt, wenn das Gefäss, in welchem die Wasserelektrolyse stattfand, mit einer Kältemischung umgeben war. Da im günstigsten Falle das bei der Wasserelektrolyse entbundene Ozon nur einen sehr kleinen Bruchtheil des gleichzeitig entwickelten gewöhnlichen Sauerstoffes ausmacht und nach meinen eigenen und Herrn Meldinger's Beobachtungen die Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes von derjenigen des gleichzeitig auftretenden Ozons abhängig ist, so können selbstverständlich bei der Wasserelektolyse immer nur kleine Mengen von HO_2 entstehen, wesshalb man sich nicht verwundern darf, dass auch nur kleine Quantitäten von Uebermangansäure u. s. w. an der positiven Elektrode reducirt werden. Es springt jedoch in die Augen, dass das Bedeutsame dieser Vorgänge viel weniger in ihrem Maass, als in ihrer Ungewöhnlichkeit, mehr im Quale als Quantum liegt; denn was kann in der That ausserordentlicher und auffallender sein, als die Thatsache, dass überhaupt an der positiven Elektrode Reductionserscheinungen stattfinden können und an ihr die gleichen Sauerstoffverbindungen gerade so, wie an der negativen Elektrode desoxydirt werden. An letzterer wandelt sich bekanntlich

NO_5haltige Uebermangansäure- oder Chromsäurelösung in Manganoxydul- oder Chromoxydnitrat um und wird aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung Berlinerblau gefällt, was sich aus der reducirenden Wirkung des elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffes sehr leicht erklären lässt. Sicherlich müssten uns aber die in Rede stehenden Thatsachen völlig unbegreiflich erscheinen, würden uns die zwei entgegengesetztthätigen Zustände des Sauerstoffes noch unbekannt sein und wüssten wir desshalb auch nicht, dass die Desoxydation gewisser Sauerstoffverbindungen durch Sauerstoff eben so gut, ja noch leichter als durch Wasserstoff bewerkstelligt werden kann.

Wenn es nun wohl kaum einem Zweifel mehr unterliegen kann, dass bei der Wasserelektrolyse an der positiven Elektrode Wasserstoffsuperoxyd = HO + ⊕ entsteht und es eine eben so festgestellte Thatsache ist, dass bei derselben Elektrolyse gleichzeitig mit HO + ⊕ ozonisirter Sauerstoff = ⊖ auftritt, so darf es jetzt, glaube ich, als ein Erfahrungssatz ausgesprochen werden, dass wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors und Aethers, so auch bei der Wasserelektrolyse die gegensätzlich-thätigen Sauerstoffarten ⊕ und ⊖ gleichzeitig zum Vorschein kommen. Und da dieselben nur aus dem Sauerstoffe des Wassers ihren Ursprung nehmen können, dieser Sauerstoff aber, wie aus der indifferenten Natur besagter Flüssigkeit zur Genüge erhellt, im unthätigen oder O-Zustande sich befindet, so muss der Volta'sche Strom auf dieses gebundene O den chemisch polarisirenden Einfluss ausüben, welchen der Phosphor oder der Aether gegen das freie O äussert, und es dürfte gerade dieser Vorgang der chemischen Polarisation die nächste Ursache der elektrolytischen Zersetzung des Wassers sein, weil weder ⊕ noch ⊖, sondern nur O mit H denjenigen Körper constituirt, welchen wir Wasser nennen, eine Vermuthung, die ich übrigens schon vor einigen Jahren in Poggendorff's Annalen geäussert habe. Warum aber, lässt sich mit Recht fragen, tritt bei der Wasserelektrolyse nur eine so kleine Menge von ⊕ (in HO_2) *und* ⊖ auf, warum kommt bis-

weilen unter sonst anscheinend gleichen Umständen keines von beiden zum Vorschein und entbindet sich nur O. Da erfahrungsgemäss schon das gebundene ⊕ mit gleichbeumständetem ⊖ zu O sich auszugleichen vermag, so darf man wohl annehmen, dass freies ⊕ mit freiem ⊖ noch leichter zu O sich neutralisire. Tritt nun nach meiner Annahme im Augenblicke der Elektrolyse des Wassers der Sauerstoff dieses Elektrolyten als ⊕ und ⊖ neben einander an der positiven Elektrode auf, so vermögen sich diese dem grössern Theile nach auch sofort wieder zu O auszugleichen und entgeht nur ein kleiner Theil von ⊖ der Neutralisation, als Ozon mit dem neutralen Sauerstoff gasförmig sich ausscheidend, während der äquivalente freie Rest von ⊕ eine Verbindung mit HO eingeht und damit das Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches in der die positive Elektrode umgebenden Flüssigkeit angetroffen wird. Je nach der Beschaffenheit der positiven Elektrode können die Umstände auch so sein, dass alles bei der Wasserelektrolyse auftretende ⊕ und ⊖ sich sofort wieder zu O ausgleicht, in welchem Falle dann weder ozonisirter Sauerstoff noch Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommen kann, was geschieht, wenn der elektrolysirende Strom schwach ist und die positive Elektrode eine verhältnissmässig grosse Oberfläche darbietet.

Dieser Annahme gemäss wäre somit der gewöhnliche, bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers entbundene Sauerstoff ein secundärer Ausscheidling, d. h. nicht mehr so beschaffen, wie er es im Augenblicke seiner Abtrennung vom Wasserstoff war, und hätte man den gleichzeitig auftretenden ozonisirten Sauerstoff und das ⊕ des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes gleichsam als die noch überlebenden Zeugen der bei der Elektrolyse stattgefundenen chemischen Polarisation des im Wasser enthaltenen neutralen Sauerstoffes anzusehen.

Schliesslich will ich noch einige Worte sagen über die von Herrn Baumert gemachte und hierher gehörige interessante Beobachtung, welcher gemäss die Anwesenheit von Chromsäure in dem elektrolytischen Wasser eine reichlichere Entbindung ozonisirten Sauerstoffes verursacht,

und ich selbst kann beifügen, dass Kalipermanganat oder wässerige Uebermangansäure eine gleiche und wie mir scheint, noch stärkere Wirkung hervorbringt. Der Grund dieser sonderbaren Thatsache lässt sich jetzt, wie ich glaube, unschwer einsehen, nachdem wir wissen, dass bei der Wasserelektrolyse an der positiven Elektrode ⊕ und ⊖ gleichzeitig auftreten und wir Grund haben anzunehmen, dass bei ihrer Ausgleichung O entstehe, ob dieselben im gebundenen oder freien Zustande sich befinden.

Was die Chromsäure betrifft, so haben meine Versuche gezeigt, dass sie das Wasserstoffsuperoxyd schon für sich allein in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen vermag und bei Anwesenheit von NO_5 u. s. w. selbst zu Oxyd dadurch reducirt wird, dass das ⊖ dieser Säure mit dem ⊕ des Wasserstoffsuperoxydes zu freiwerdendem O sich ausgleicht. Findet sich nun Chromsäure dem zu elektrolysirenden Wasser beigemischt, so wird sie auch auf die eine oder die andere Weise das an der positiven Elektrode auftretende Wasserstoffsuperoxyd zerstören, d. h. das ⊕ dieser Verbindung in O überführen müssen; man sieht aber leicht ein, dass in eben dem Maasse, in welchem das bei der Wasserelektrolyse auftetrende ⊕ verhindert wird, mit dem gleichzeitig an der positiven Elektrode erscheinenden ozonisirten Sauerstoff sich auszugleichen, auch die Menge des frei auftretenden ⊖ vermehrt werden muss, so dass, wenn es möglich wäre, das elektrolytisch aus dem Wasser geschiedene ⊕ gänzlich entweder durch das ⊖ eines dieser Flüssigkeit beigefügten Ozonides sofort zu neutralisiren oder auf irgend eine andere Weise in O überzuführen, bei der Wasserelektrolyse gar kein gewöhnlicher — sondern nur ozonisirter Sauerstoff an der positiven Elektrode entbunden würde. Eine solche vollständige Neutralisation des besagten ⊕ hat aber bis jetzt noch nicht bewerkstelligt werden können, und wir dürften dieselbe auch schwerlich je zu Stande bringen, wohl aber lässt sich mittelst Chromsäure einiges ⊕ der Neutralisation mit dem gleichzeitig elektrolytisch ausgeschiedenen ⊖ entziehen und eben dadurch mittelbar die Menge des bei der Wasserelektrolyse entstehenden Ozons vermehren. Nach

vorstehender Auseinandersetzung ist kaum mehr nöthig zu sagen, wie nach meiner Ansicht auch die Uebermangansäure bei der Wasserelektrolyse begünstigend auf die Ozonentwickelung einwirke. Das ⊖ dieser Metallsäure gleicht sich noch viel leichter und rascher als das ⊖ der Chromsäure mit dem ⊕ des Wasserstoffsuperoxydes zu O aus, wie daraus erhellt, dass selbst die an Kali gebundene Uebermangansäure ohne Mithülfe von NO_5 u. s. w. durch HO_2 unter lebhafter Entbindung von O augenblicklich zu Manganoxyd reducirt wird. Desshalb darf man sich auch nicht verwundern, dass unter sonst gleichen Umständen aus dem Mn_2O_7haltigen Wasser bei seiner Elektrolyse Ozon noch reichlicher sich entbindet, als aus solchem HO, dem CrO_3 beigemischt ist.

Ueber die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch metallisches Platin.

Wenn meiner Annahme nach das Wasserstoffsuperoxyd durch eine Reihe sauerstoffhaltiger Verbindungen, welche ich Ozonide nenne, namentlich durch die Oxyde der edlen Metalle in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas zerlegt wird und diese Zersetzung auf einer Ausgleichung des in HO_2 enthaltenen ⊕ mit dem ⊖ der Ozonide zu O zunächst beruht, so muss die schon von Thenard gemachte Beobachtung, gemäss welcher auch unter dem Berührungseinflusse der edlen Metalle selbst, namentlich des Platins, HO_2 in HO und O zerfällt, sehr auffallend, ja Manchem vielleicht im Widerspruch mit meiner Ansicht über die nächste Ursache der gegenseitigen Katalyse der Ozonide und Antozonide erscheinen und jedenfalls zu der Frage Anlass geben, auf welche Weise der positiv-active Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes in den O-Zustand übergeführt werde.

So lange wir freilich noch nicht wissen, worauf die verschiedenen Zustände des Sauerstoffes beruhen und wie gewisse gewichtige und gewichtslose Agentien allotrope Zustandsveränderungen in diesem Elemente bewerkstelli-

gen, dürfte es schwierig, wo nicht unmöglich sein, die gestellte Frage genügend zu beantworten; es giebt indessen einige Thatsachen, von welchen ich glaube, dass sie mit dem von den edlen Metallen auf das Wasserstoffsuperoxyd ausgeübten katalytischen Einfluss in engem Zusammenhange stehen und desshalb auch geeignet seien, für die genauere Erforschung dieser noch so räthselhaften Zersetzungserscheinung als Anhaltspunkte zu dienen.

Da unter den edlen Metallen das Platin durch seine eigenthümlichen Beziehungen zum Sauerstoff sicherlich das merkwürdigste und interessanteste ist, so will ich auch dasselbe hier bezüglich seines Verhaltens zum Wasserstoffsuperoxyd zum alleinigen Gegenstand meiner Erörterungen wählen und dabei bemerken, dass Alles was von diesem Metalle gesagt wird, auch auf die übrigen edlen Metalle bezogen werden kann.

Nach diesen Vorbemerkungen gehe ich zu der nähern Angabe der vorhin angedeuteten Thatsachen über.

1) Bekanntlich ist das Guajak ein specifisches und äusserst empfindliches Reagens sowohl auf gebundenen als freien ozonisirten Sauerstoff (⊖), mit welchem das besagte Harz eine intensiv blau gefärbte Verbindung eingeht, während der positiv-active Sauerstoff (⊕) des Wasserstoffsuperoxydes und der Antozonide überhaupt gegen die Guajaktinctur gleichgiltig sich verhält.

Meine früheren in dies. Journ. mitgetheilten Versuche haben nun gezeigt, dass die HO_2haltige Harzlösung, mit Platinmohr in Berührung gesetzt, sofort auf das Tiefste gebläut wird, gerade so, als ob zu der reinen Guajaktinctur Bleisuperoxyd, Uebermangansäure oder andere Ozonide gefügt worden wären.

2) In einer frühern Mittheilung habe ich erwähnt, dass das Wasserstoffsuperoxyd leicht vom Aether aufgenommen werde und beide Materien nebeneinander bestehen können, ohne dass Oxydationswirkungen: Säurebildung u. s. w. eintreten, freier oder gebundener Sauerstoff aber in Berührung mit Aether verschwinde und diesen sauer mache.

Wird an HO_2 reichhaltiger Aether, ein solcher also welcher beim Schütteln mit verdünnter Chromsäurelösung auf das Tiefste sich bläut und das Lakmuspapier nicht röthet, mit Platinmohr nur kurze Zeit geschüttelt, so hat er die Fähigkeit, mit Chromsäure sich zu bläuen, des Gänzlichen verloren, und reagirt nun deutlich sauer, wobei noch zu bemerken ist, dass unter diesen Umständen keine Sauerstoffgasentwickelung stattfindet.

3) Wiederholt schon habe ich bemerkt, dass das Wasserstoffsuperoxyd die Indigotinctur nur allmählich entbläue, während wohl bekannt ist, dass durch freien und gebundenen ozonisirten Sauerstoff dieselbe augenblicklich zerstört wird. Schüttelt man ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd und Indigolösung mit Platinmohr, so wird das Indigoblau rasch zu Isatin oxydirt, d. h. die Flüssigkeit entbläut.

Diese Thatsachen zeigen, dass der unter den Berührungseinfluss gestellte positiv-active Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes die gleichen Oxydationswirkungen hervorbringt, welche der negativ-active, d. h. ozonisirte Sauerstoff verursacht, und die als charakteristische des letztern betrachtet werden können.

Sollte nun wohl aus der Gleichheit dieser Wirkungen nicht geschlossen werden dürfen, dass das Platin das Vermögen besitze, den positiv-activen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes in negativ-activen überzuführen, worauf auch immer diese Fähigkeit des Metalles und die Umwandlung von ⊕ in ⊖ beruhen mag?

Gehen wir nun von der Annahme aus: da, wo das Platin in Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd tritt, finde wirklich eine solche Umkehr des ⊕ dieses HO_2 statt, so begreift sich leicht, dass das entstandene ⊖ mit dem ⊕ des unmittelbar benachbarten und ausser Berührung mit dem Metalle stehenden Wasserstoffsuperoxydes nicht zusammen bestehen könnte. Dieses Wasserstoffsuperoxyd (durch seinen ⊕-Gehalt) würde gegenüber dem am Platin auftretenden und aus ⊕ entstandenen negativ-activen Sauerstoff gewissermaassen die Rolle eines oxydirbaren Körpers spielen, oder das Guajak, den Indigo oder Aether vertreten,

es gliche sich mit andern Worten ⊕ und ⊖ zu O aus und zerfielen die beiden dem Metalle zunächst liegenden Schichten von HO_2 in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas. Nach stattgefundener Katalyse dieser beiden Portionen von HO_2 käme aus der unmittelbaren Nachbarschaft der Flüssigkeit mit dem Platin ein neuer Antheil von Wasserstoffsuperoxyd in Berührung, dessen ⊕ abermals in ⊖ übergeführt würde, welches ⊖ dann wieder mit dem ⊕ der angrenzenden Theilchen von Wasserstoffsuperoxyd zu O sich ausgliche u. s. w. und leicht sieht man ein, dass diese Vorgänge der Umkehr eines Theiles von ⊕ des vorhandenen Wasserstoffsuperoxydes in ⊖ und der Ausgleichung dieses ⊖ mit dem ⊕ eines andern äquivalenten Theiles von HO_2 zu O so lange fortdauern würde, als noch Wasserstoffsuperoxyd vorhanden wäre, so dass also irgend eine Menge von Platin jede mögliche Menge von HO_2 in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas zu zerlegen vermöchte, wenn nacheinander je zwei äquivalente Portionen von Wasserstoffsuperoxyd, die eine mit dem Metalle und diese mit der andern Portion in unmittelbare Berührung gesetzt würde.

Wäre die eben entwickelte Ansicht gegründet, so würde durch das Platin die Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes nur mittelbar bewerkstelligt, insofern nämlich dem Metalle das Vermögen zukäme, das ⊕ des mit ihm in Berührung tretenden HO_2 in ⊖ umzukehren; die unmittelbare Ursache des Zerfallens dieser Verbindung in HO und O selbst aber läge in dem Ausgleichungsacte der entgegengesetztthätigen Sauerstoffarten, gerade so, wie diese beim Zusammenbringen eines Ozonides mit einem Antozonid der Fall ist. Auf diese Weise die durch Platin verursachte Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes betrachtet, stünde dieselbe in keinem Widerspruche mit der Ansicht, dass die Erscheinung auf einer Gegensätzlichkeit thätiger Sauerstoffzustände und deren Ausgleichung beruhe; es wäre die durch Platin bewerkstelligte Katalyse von HO_2 nur ein einzelner Fall einer allgemeinen Thatsache.

Nachträgliche Angaben über den Wasserstoffsuperoxyd haltigen Aether.

In meiner Abhandlung „Ueber die bei der langsamen Verbrennung des Aethers stattfindende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffes“ ist erwähnt worden, dass der Aether Wasserstoffsuperoxyd aufnehmen und mit dieser Verbindung unverändert zusammen bestehen könne. Ich habe, seit besagter Aufsatz geschrieben, mit diesem Gemisch einige weitere Versuche angestellt, deren Ergebnisse mir der Mittheilung nicht unwerth zu sein scheinen.

Um Aether in bequemer Weise und mit möglichst viel Wasserstoffsuperoxyd zu beladen, bringe ich ein Gramm Baryumsuperoxyd mit so viel (etwas verdünnter) Salzsäure zusammen, dass die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt und schüttle hierauf das Gemenge von HO_2 und BaCl mit etwa dreissig Grammen Aether zusammen. Ein so behandelter Aether, nachdem er sich von der Chlorbaryumlösung abgeschieden hat, enthält so viel Wasserstoffsuperoxyd, dass er sich beim Schütteln mit einiger verdünnten Chromsäurelösung bis zur Undurchsichtigkeit tief bläut und auch die sonstigen Reactionen von HO_2 in augenfälliger Weise hervorbringt.

Merkwürdig ist nun die Thatsache, dass ein solcher HO_2haltiger Aether sich überdestilliren lässt, ohne dass er dadurch die Fähigkeit verlöre, durch Chromsäurelösung sich bläuen zu lassen oder die anderweitigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes zu verursachen. Bekanntlich ist das Wasserstoffsuperoxyd für sich allein so leicht zersetzbar, dass es als solches sich nicht destilliren lässt; vergesellschaftet mit einer so oxydirbaren Substanz wie der Aether erlangt es diese Fähigkeit, wie es überhaupt in dieser Verbindung vor spontaner Zersetzung geschützt ist.

Schüttelt man den HO_2haltigen Aether mit Wasser, einen Raumtheil des ersteren mit etwa vier Raumtheilen des letzteren, so wird von dem Wasser ausser Aether auch alles vorhandene Wasserstoffsuperoxyd aufgenommen, so dass der oben aufschwimmende Aether keine Spur mehr davon enthält, wie schon daraus abzunehmen ist, dass

derselbe nicht im Mindesten mehr beim Schütteln mit Chromsäurelösung sich bläut, während die untere Flüssigkeitsschichte alle Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes hervorbringt.

Kalihaltiges nimmt noch rascher als das reine Wasser HO_2 aus dem Aether weg, wie daraus hervorgeht, dass wenige Tropfen Kalilösung mit einigen Grammen HO_2-haltigen Aethers nur kurze Zeit geschüttelt, keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd mehr enthält. Letzteres ist jedoch nicht zerstört, sondern befindet sich in der Kalilösung; denn schüttelt man mit ihr und einigem reinen Aether einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und Chromsäure zusammen, so färbt sich dieser Aether tief blau.

III.

Numerische Bestimmungen hinsichtlich des Ozon-Wasserstoffs und Ozon-Sauerstoffs.

Von

Hofrath **Osann**.

(Aus d. Sitzungsber. d. Würzburger phys.-med. Gesellsch. vom 13. Aug. 1859.)

Nachdem ich in meinem Aufsatze über den activen und passiven Zustand des Sauerstoffs und Wasserstoffs (dies. Journ. LXXVI, 435) gezeigt hatte, dass der durch die daselbst angegebene Weise dargestellte Ozon-Wasserstoff zerlegbar ist, indem ein Theil davon von einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd verschluckt wird, war es mir darum zu thun, entsprechende Versuche mit dem Ozon-Sauerstoff anzustellen. Um jedoch über das numerische Resultat, welches ich in meinem angeführten Aufsatze über den Ozon-Wasserstoff erhalten hatte, vollkommen in Sicherheit gestellt zu sein, habe ich den daselbst beschriebenen Versuch nochmals und zwar mit Anwendung

neuer Materialien wiederholt. Das manuale Verfahren blieb dasselbe.

1) Die Menge des durch Elektrolyse einer Mischung von 6 G.-Th. Wasser mit 1 G.-Th. Schwefelsäure (das zweite Destillat von nordhäuser rauchender Schwefelsäure, frisch dargestellt) erhaltenen Ozon-Wasserstoffgases betrug 224,3 C.C. bei 16,1° R. und 27″ 9,7‴. Nachdem das Gas 18 Stunden lang mit einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd in Berührung gestanden hatte, betrug es 220,3 bei 15,6° R. und 27″ 11,0‴. Ersteres reducirt giebt 207,47C.C., letzteres 204,95; Differenz 2,52 oder procentig 1,21.

2) Die Menge des durch Elektrolyse erhaltenen Wasserstoffgases betrug 225,5 C.C. bei 16,5° R. und 27″ 6,9‴. Nach der Behandlung mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd betrug das Volumen 221 C.C. bei 27″ 7,7‴ und 15,7° R. — Ersteres reducirt giebt 206,44, letzteres 203,48, Differenz 2,94 oder procentig 1,47.

Nehmen wir das Mittel von beiden, so erhalten wir 1,34. Diese Zahl stimmt mit dem früher von mir erhaltenen Resultaten 1,24 p.C. gut überein. — Das Mittel aus beiden Resultaten ist 1,29.

Ich komme jetzt zu den entsprechenden Versuchen, welche ich mit dem elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffgas (Ozon-Sauerstoff) angestellt habe. Es wurde hierbei so verfahren, dass dieselbe Mischung von Schwefelsäure und Wasser, welche zuerst gedient hatte, um Ozon-Wasserstoffgas darzustellen, zur Darstellung des Ozon-Sauerstoffgases gebraucht wurde. Als Absorptionsmittel bediente ich mich zuerst einer Auflösung von Jodkalium im Wasser. Ich erhielt jedoch keine übereinstimmenden Resultate, ich verwarf sie daher und wendete dafür eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge an. Es ist dies dieselbe Flüssigkeit, welche ich schon früher bei meinen Untersuchungen über den Ozon-Sauerstoff ge- braucht habe. Bringt man diese Auflösung mit Ozon-Sauerstoffgas haltenden Gase zusamm sich ein gelber Körper, den ich für e von Bleioxyd mit Ozon-Sauerstoff Hat man daher eine Cubikcentin

elektrolytisch ausgeschiedenem Sauerstoffgas und gesperrt mit dieser Flüssigkeit, so bemerkt man bald, dass sich auf der Oberfläche oben erwähnter Körper bildet. Zugleich tritt hiermit eine Volumenminderung ein. — Es wurde nun mit diesem Gase gerade so verfahren, wie mit dem Ozon-Wasserstoffgas, nur dass in diesem Fall als Absorptionsmittel die Bleioxydlösung angewendet wurde. Es wurde auch hierbei das Gas 18 Stunden lang mit dem Sperrmittel in Berührung gelassen und das Volumen nachher gemessen.

1) Das Volumen des elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffgases betrug 226,5 C.C. bei 27″ 9,5‴ und 15° R. Nach der Behandlung mit einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge betrug es 222,3 C.C. bei 27″ 9,3‴ und 13,3° R. Ersteres Gasvolumen reducirt giebt 210,38, letzteres 207,86, Differenz 2,52, procentig berechnet 1,19.

2) Anfängliches Volumen des ausgeschiedenen Sauerstoffgases 224,5 C.C. bei 27″ 7,2‴ und 17,0° R.; das Volumen des Gases nach Behandlung mit der Bleioxydflüssigkeit betrug 220,5 C.C. bei 16,2° R. und 27″ 6,8‴. Ersteres reducirt giebt 205,30, letzteres 202,06, die Differenz 3,24, procentig 1,05.

3) Das anfängliche Volumen des ausgeschiedenen Sauerstoffgases betrug 224,8 C.C. bei 27″ 6,2‴ und 18,1° R., das Volumen nach geschehener Absorption 223,0 bei 27″ 6,1‴ und 18,1° R. Ersteres reducirt giebt 203,94, letzteres 202,25, Differenz 1,69 oder procentig 0,82.

4) Anfängliches Volumen 220,5 C.C. bei 27″ 6,4‴ und 18,8° R. Volumen nach der Absorption 217,0 bei 27″ 7,4‴ und 18,1° R. Ersteres reducirt giebt 199,55 C.C., letzteres 197,60, Differenz 1,95, procentig 0,97.

5) Anfängliches Volumen 224,5 C.C. bei 27″ 4,6‴ und 19,2° R. Volumen nach der Absorption 220,7 C.C. bei 27″ 5,3‴ und 18,2° R. Ersteres reducirt giebt 201,96, letzteres 199,49, Differenz 2,47, procentig 1,02.

Wir können hiernach folgende Werthe zusammenstellen:

1,19
1,05
0,82
0,97
1,02

diess giebt im Mittel **1,01**. Es würde sich demnach die Menge des absorbirten Ozon-Sauerstoffs zu dem des Ozon-Wasserstoffs verhalten wie 1,01 : 1,28 oder wie 5 : 6.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man den Unterschied zwischen Activität und Passivität des Sauerstoff- und Wasserstoffgases nicht in einer besonderen Disposition dieser Körper, sondern in einer Beimischung zweier Stoffe zu suchen habe, denen man die Namen Ozon-Sauerstoff und Ozon-Wasserstoff beilegen kann. Hierbei dürfte ins Auge zu fassen sein, dass die Verschiedenheit dieser Stoffe nicht in die Kategorien der gewöhnlichen Körper zu stellen ist, sondern in die der Modificationen.

Ich will diesen Aufsatz mit folgender Bemerkung schliessen: Den gelben Körper, welchen man erhält, wenn man eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge der Einwirkung des Ozon-Sauerstoffgases aussetzt, habe ich früher analysirt. Ich hatte damals die Ansicht, der Körper möchte eine Verbindung von 1 Atom Blei mit 2 Atomen Ozon-Sauerstoff sein und hatte hiernach das Atomgewicht des Ozon-Sauerstoffs berechnet. — Nun hat neuerdings Andrews es sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Atomgewicht des gewöhnlichen Sauerstoffs nicht von dem des Ozon-Sauerstoffs verschieden sei. Es ist nun allerdings das Wahrscheinlichste, diesen Körper als eine Verbindung von Bleioxyd mit Ozon-Sauerstoff zu betrachten. Sehen wir ihn daher als Pb_2O, Oz_2 zusammengesetzt an, und nehmen wird das Atomgewicht des Bleis zu 104,83 an, wie es sich bei meiner Analyse ergab, bei welcher die hygroskopische Feuchtigkeit des Bleioxydes quantitativ bestimmt wurde, so erhalten wir für den procentigen Werth des Sauerstoffs in dieser Verbindung die Zahl 11,01, $(\frac{3.\ 8.\ 100}{2.\ 104{,}83} = 11{,}01)$.

Die Analyse gab den Werth des Sauerstoffs zu 10,33, dem Obigen sich annähernd. Da nun alle Atomgewichte Verhältnisszahlen sind und daher PbO_2 mit Pb_4O_8 identisch ist, so lassen sich die Bleioxyde auf folgende Weise zusammenstellen:

Formeln für die Bleioxyde:	Proctge. Zusammensetzung:			
1) Bleisuboxyd Pb_2O	96,29	Blei,	3,71	Sauerstoff.
2) Bleioxyd PbO	92,86	„	7,14	„
3) Bleihyperoxydul Pb_3O_4	90,7	„	9,3	„
4) Ozon-Bleioxyd Pb_2O, Oz_2	89,52	„	10,3	„
5) Bleihyperoxyd Pb_4O_8	86,02	„	13,33	„

Ich bemerke, dass das Ozon-Bleioxyd auf Guajak schon die Reaction des Ozon-Sauerstoffs zeigt. Das Bleihyperoxyd lässt diese Reaction sehr stark wahrnehmen und man würde es daher als Pb_4O_4, Oz_4 betrachten können.

Auf gleiche Weise kann das von mir früher erhaltene Silberoxyd mit den übrigen Silberoxyden in die Reihe gebracht werden. — Ich erhielt es, als ich durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak atmosphärische Luft leitete, welche durch eine Glasröhre strömte, in welcher kleine Phosphorstäbchen lagen. — Der bei der atmosphärischen Luft befindliche Sauerstoff wurde hierdurch ozonisirt. Er enthielt aber zugleich noch phosphorige Säure, welche als weisse Dämpfe mit durch die Auflösung des Salzes hindurch geführt wurden. Bei der Analyse dieses Oxyds erhielt ich 97,56 p.C. Silber und 2,44 p.C. Sauerstoff. Betrachtet man diese Verbindung als bestehend aus 3 Atomen Silber und 1 Atom Sauerstoff, so erhält man $\frac{8.\ 100}{108{,}15.\ 3} = 2{,}40$, also mit Obigem übereinstimmend.

Die Silberoxyde würden sich demnach auf folgende Weise entziffern:

Formeln der Silberoxyde:	Procent. Zusammensetzung:			
1) Von mir aufgefundenes Oxyd Ag_3O	97,56	Silber,	2,44	Sauerstoff.
2) Silberoxydul Ag_2O	96,43	„	3,57	„
3) Silberoxyd AgO	93,4	„	6,9	„
4) Silberhyperoxyd AgO_2	87,1	„	12,9	„

IV.

Ueber die Niobsäure.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Acad. Juni 1859.)

Die Niobsäure, (welche der Verf. früher Pelopsäur nannte) erhält man bis jetzt nur aus dem gelben Niob chlorid, so wie durch Rösten des Schwefelniobs und de Stickstoffniobs. In den in der Natur vorkommenden niol haltigen Mineralien ist sie nicht enthalten. Sie hat di grösste Aehnlichkeit mit der Tantalsäure, und theilt auc mit derselben dieselbe atomistische Zusammensetzung. Di Hauptunterschiede zwischen der Niobsäure und der Tai talsäure bestehen vorzüglich in der leichteren Reducirba keit der Niobsäure durch reducirende Mittel, in der geri geren Dichtigkeit, und dem geringeren Atomgewicht de selben, so wie auch darin, dass die Niobsäure, obgleic äusserst schwierig und nur unvollkommen, in eine Säur mit geringerem Sauerstoffgehalt verwandelt werden kan was bei der Tantalsäure nicht der Fall ist. Schmelzt ma die Niobsäure mit saurem schwefelsauren Kali, so wir sie in ihrer Zusammensetzung nicht verändert; löst ma sie aber durch Schmelzen in saurem schwefelsauren Am moniak zu einem klaren Syrup auf, so erleidet sie ein aber nur unvollkommne Reduction.

Die Niobsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur weiss bei erhöhter Temperatur nimmt sie aber eine gelblich Farbe an.

Wenn die Niobsäure mit starken Basen verbunden is so ist sie nach dem Glühen der Verbindungen ebens schwer wie die Tantalsäure von den Basen zu [illegible] Es geschieht diess auch, wie bei den tantalsa durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaure

Die Niobsäure, welche man durch Chlorids vermittelst Wassers erhält, ist

tigkeit als die, welche mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen worden ist. Man erhält die Niobsäure aus dem Chloride von verschiedener Beschaffenheit, je nachdem man dasselbe lange Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft, oder vielmehr der Feuchtigkeit derselben aussetzt, wodurch sehr allmählich Chlorwasserstoff aus demselben entwickelt wird. Im ersten Falle ist die Säure nach dem Glühen, welches mit einer Feuererscheinung begleitet ist, glasartig, im zweiten Falle aber krystallinisch.

Die Niobsäure ist, wenn sie aus dem Chlorid dargestellt wird, in der geringen Menge der erzeugten Chlorwasserstoffsäure nicht ganz unlöslich, und Spuren derselben bleiben im Wasser gelöst. Aus der Lösung der niobsauren Alkalien wird die Niobsäure durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen. Geschieht die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur, und hat man kein zu grosses Uebermaass der Säure angewandt, so kann die Fällung eine vollständige sein; wird aber das niobsaure Alkali mit einem Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure versetzt und damit gekocht, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, die aber durch einen Zusatz von Wasser eine vollständig klare Lösung giebt. In dieser Lösung kann verdünnte Schwefelsäure nur dann eine Fällung bewirken, wenn nicht zu viel Chlorwasserstoffsäure zugegen ist.

Salpetersäure verhält sich gegen die Lösungen der niobsauren Alkalien ähnlich der Chlorwasserstoffsäure.

Durch *Phosphorsäure* wird kein Niederschlag in der Lösung der niobsauren Alkalien erzeugt, wodurch sich die Niobsäure von der Tantalsäure unterscheidet. *Arseniksäure* bewirkt ebenfalls keine Fällung, eben so *Oxalsäure*, *Weinsteinsäure*, *Traubensäure* und *Citronensäure*, wohl aber *Essigsäure*. *Cyanwasserstoffsäure* macht die Lösungen der niobsauren Alkalien nur opalisirend, bringt aber keinen Niederschlag hervor. Lösungen von *Gallusgerbsäure* und von *Gallussäure*, so wie *Galläpfeltinctur* erzeugen in den [illegible] Alkalien keine Fällungen, wenn [illegible]serstoffsäure oder Schwefel- [illegible]ienrother Niederschlag [illegible]säure), wenn

IV.
Ueber die Niobsäure.

Von
H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Acad. Juni 1859.)

Die Niobsäure, (welche der Verf. früher Pelopsäure nannte) erhält man bis jetzt nur aus dem gelben Niobchlorid, so wie durch Rösten des Schwefelniobs und des Stickstoffniobs. In den in der Natur vorkommenden niobhaltigen Mineralien ist sie nicht enthalten. Sie hat die grösste Aehnlichkeit mit der Tantalsäure, und theilt auch mit derselben dieselbe atomistische Zusammensetzung. Die Hauptunterschiede zwischen der Niobsäure und der Tantalsäure bestehen vorzüglich in der leichteren Reducirbarkeit der Niobsäure durch reducirende Mittel, in der geringeren Dichtigkeit, und dem geringeren Atomgewicht derselben, so wie auch darin, dass die Niobsäure, obgleich äusserst schwierig und nur unvollkommen, in eine Säure mit geringerem Sauerstoffgehalt verwandelt werden kann, was bei der Tantalsäure nicht der Fall ist. Schmelzt man die Niobsäure mit saurem schwefelsauren Kali, so wird sie in ihrer Zusammensetzung nicht verändert; löst man sie aber durch Schmelzen in saurem schwefelsauren Ammoniak zu einem klaren Syrup auf, so erleidet sie eine aber nur unvollkommne Reduction.

Die Niobsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur weiss; bei erhöhter Temperatur nimmt sie aber eine gelbliche Farbe an.

Wenn die Niobsäure mit starken Basen verbunden ist, so ist sie nach dem Glühen der Verbindungen ebenso schwer wie die Tantalsäure von den Basen zu befreien. Es geschieht diess auch, wie bei den tantalsauren Salzen durchs Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali.

Die Niobsäure, welche man durch Zersetzung des Chlorids vermittelst Wassers erhält, ist von anderer Dich-

keit als die, welche mit saurem schwefelsauren Kali schmolzen worden ist. Man erhält die Niobsäure aus dem loride von verschiedener Beschaffenheit, je nachdem in dasselbe lange Zeit der Einwirkung der atmosphärinen Luft, oder vielmehr der Feuchtigkeit derselben auszt, wodurch sehr allmählich Chlorwasserstoff aus demseln entwickelt wird. Im ersten Falle ist die Säure nach m Glühen, welches mit einer Feuererscheinung begleitet , glasartig, im zweiten Falle aber krystallinisch.

Die Niobsäure ist, wenn sie aus dem Chlorid dargellt wird, in der geringen Menge der erzeugten Chlorsserstoffsäure nicht ganz unlöslich, und Spuren derseln bleiben im Wasser gelöst. Aus der Lösung der nioburen Alkalien wird die Niobsäure durch Chlorwasserffsäure niedergeschlagen. Geschieht die Fällung bei wöhnlicher Temperatur, und hat man kein zu grosses bermaass der Säure angewandt, so kann die Fällung eine llständige sein; wird aber das niobsaure Alkali mit einem bermaass von Chlorwasserstoffsäure versetzt und damit kocht, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, die aber rch einen Zusatz von Wasser eine vollständig klare Löng giebt. In dieser Lösung kann verdünnte Schwefelure nur dann eine Fällung bewirken, wenn nicht zu el Chlorwasserstoffsäure zugegen ist.

Salpetersäure verhält sich gegen die Lösungen der iobsauren Alkalien ähnlich der Chlorwasserstoffsäure.

Durch *Phosphorsäure* wird kein Niederschlag in der ösung der niobsauren Alkalien erzeugt, wodurch sich die liobsäure von der Tantalsäure unterscheidet. *Arseniksäure* ewirkt ebenfalls keine Fällung, eben so *Oxalsäure*, *Veinsteinsäure*, *Traubensäure* und *Citronensäure*, wohl aber *ssigsäure*. *Cyanwasserstoffsäure* macht die Lösungen der iobsauren Alkalien nur opalisirend, bringt aber keinen iederschlag hervor. Lösungen von *Gallusgerbsäure* und on *Gallussäure*, so wie *Galläpfeltinctur* erzeugen in den ösungen der niobsauren Alkalien keine Fällungen, wenn an indessen dann Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelure hinzufügt, so wird ein oranienrother Niederschlag zeugt. Er entsteht (wie bei der Tantalsäure), wenn

IV.
Ueber die Niobsäure.

Von
H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Acad. Juni 1859.)

Die Niobsäure, (welche der Verf. früher Pelopsäure nannte) erhält man bis jetzt nur aus dem gelben Niobchlorid, so wie durch Rösten des Schwefelniobs und des Stickstoffniobs. In den in der Natur vorkommenden niobhaltigen Mineralien ist sie nicht enthalten. Sie hat die grösste Aehnlichkeit mit der Tantalsäure, und theilt auch mit derselben dieselbe atomistische Zusammensetzung. Die Hauptunterschiede zwischen der Niobsäure und der Tantalsäure bestehen vorzüglich in der leichteren Reducirbarkeit der Niobsäure durch reducirende Mittel, in der geringeren Dichtigkeit, und dem geringeren Atomgewicht derselben, so wie auch darin, dass die Niobsäure, obgleich äusserst schwierig und nur unvollkommen, in eine Säure mit geringerem Sauerstoffgehalt verwandelt werden kann, was bei der Tantalsäure nicht der Fall ist. Schmelzt man die Niobsäure mit saurem schwefelsauren Kali, so wird sie in ihrer Zusammensetzung nicht verändert; löst man sie aber durch Schmelzen in saurem schwefelsauren Ammoniak zu einem klaren Syrup auf, so erleidet sie eine aber nur unvollkommne Reduction.

Die Niobsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur weiss; bei erhöhter Temperatur nimmt sie aber eine gelbliche Farbe an.

Wenn die Niobsäure mit starken Basen verbunden ist, so ist sie nach dem Glühen der Verbindungen ebenso schwer wie die Tantalsäure von den Basen zu befreien. Es geschieht diess auch, wie bei den tantalsauren Salzen durchs Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali.

Die Niobsäure, welche man durch Zersetzung des Chlorids vermittelst Wassers erhält, ist von anderer Dich-

tigkeit als die, welche mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen worden ist. Man erhält die Niobsäure aus dem Chloride von verschiedener Beschaffenheit, je nachdem man dasselbe lange Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft, oder vielmehr der Feuchtigkeit derselben aussetzt, wodurch sehr allmählich Chlorwasserstoff aus demselben entwickelt wird. Im ersten Falle ist die Säure nach dem Glühen, welches mit einer Feuererscheinung begleitet ist, glasartig, im zweiten Falle aber krystallinisch.

Die Niobsäure ist, wenn sie aus dem Chlorid dargestellt wird, in der geringen Menge der erzeugten Chlorwasserstoffsäure nicht ganz unlöslich, und Spuren derselben bleiben im Wasser gelöst. Aus der Lösung der niobsauren Alkalien wird die Niobsäure durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen. Geschieht die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur, und hat man kein zu grosses Uebermaass der Säure angewandt, so kann die Fällung eine vollständige sein; wird aber das niobsaure Alkali mit einem Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure versetzt und damit gekocht, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, die aber durch einen Zusatz von Wasser eine vollständig klare Lösung giebt. In dieser Lösung kann verdünnte Schwefelsäure nur dann eine Fällung bewirken, wenn nicht zu viel Chlorwasserstoffsäure zugegen ist.

Salpetersäure verhält sich gegen die Lösungen der niobsauren Alkalien ähnlich der Chlorwasserstoffsäure.

Durch *Phosphorsäure* wird kein Niederschlag in der Lösung der niobsauren Alkalien erzeugt, wodurch sich die Niobsäure von der Tantalsäure unterscheidet. *Arseniksäure* bewirkt ebenfalls keine Fällung, eben so *Oxalsäure, Weinsteinsäure*, *Traubensäure* und *Citronensäure*, wohl aber *Essigsäure*. *Cyanwasserstoffsäure* macht die Lösungen der niobsauren Alkalien nur opalisirend, bringt aber keinen Niederschlag hervor. Lösungen von *Gallusgerbsäure* und von *Gallussäure*, so wie *Galläpfeltinctur* erzeugen in den Lösungen der niobsauren Alkalien keine Fällungen, wenn man indessen dann Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure hinzufügt, so wird ein oranienrother Niederschlag erzeugt. Er entsteht (wie bei der Tantalsäure), wenn

7*

IV.
Ueber die Niobsäure.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Acad. Juni 1859.)

Die Niobsäure, (welche der Verf. früher Pelopsäure nannte) erhält man bis jetzt nur aus dem gelben Niobchlorid, so wie durch Rösten des Schwefelniobs und des Stickstoffniobs. In den in der Natur vorkommenden niobhaltigen Mineralien ist sie nicht enthalten. Sie hat die grösste Aehnlichkeit mit der Tantalsäure, und theilt auch mit derselben dieselbe atomistische Zusammensetzung. Die Hauptunterschiede zwischen der Niobsäure und der Tantalsäure bestehen vorzüglich in der leichteren Reducirbarkeit der Niobsäure durch reducirende Mittel, in der geringeren Dichtigkeit, und dem geringeren Atomgewicht derselben, so wie auch darin, dass die Niobsäure, obgleich äusserst schwierig und nur unvollkommen, in eine Säure mit geringerem Sauerstoffgehalt verwandelt werden kann, was bei der Tantalsäure nicht der Fall ist. Schmelzt man die Niobsäure mit saurem schwefelsauren Kali, so wird sie in ihrer Zusammensetzung nicht verändert; löst man sie aber durch Schmelzen in saurem schwefelsauren Ammoniak zu einem klaren Syrup auf, so erleidet sie eine aber nur unvollkommne Reduction.

Die Niobsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur weiss; bei erhöhter Temperatur nimmt sie aber eine gelbliche Farbe an.

Wenn die Niobsäure mit starken Basen verbunden ist, so ist sie nach dem Glühen der Verbindungen ebenso schwer wie die Tantalsäure von den Basen zu befreien. Es geschieht diess auch, wie bei den tantalsauren Salzen durchs Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali.

Die Niobsäure, welche man durch Zersetzung des Chlorids vermittelst Wassers erhält, ist von anderer Dich-

tigkeit als die, welche mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen worden ist. Man erhält die Niobsäure aus dem Chloride von verschiedener Beschaffenheit, je nachdem man dasselbe lange Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft, oder vielmehr der Feuchtigkeit derselben aussetzt, wodurch sehr allmählich Chlorwasserstoff aus demselben entwickelt wird. Im ersten Falle ist die Säure nach dem Glühen, welches mit einer Feuererscheinung begleitet ist, glasartig, im zweiten Falle aber krystallinisch.

Die Niobsäure ist, wenn sie aus dem Chlorid dargestellt wird, in der geringen Menge der erzeugten Chlorwasserstoffsäure nicht ganz unlöslich, und Spuren derselben bleiben im Wasser gelöst. Aus der Lösung der niobsauren Alkalien wird die Niobsäure durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen. Geschieht die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur, und hat man kein zu grosses Uebermaass der Säure angewandt, so kann die Fällung eine vollständige sein; wird aber das niobsaure Alkali mit einem Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure versetzt und damit gekocht, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, die aber durch einen Zusatz von Wasser eine vollständig klare Lösung giebt. In dieser Lösung kann verdünnte Schwefelsäure nur dann eine Fällung bewirken, wenn nicht zu viel Chlorwasserstoffsäure zugegen ist.

Salpetersäure verhält sich gegen die Lösungen der niobsauren Alkalien ähnlich der Chlorwasserstoffsäure.

Durch *Phosphorsäure* wird kein Niederschlag in der Lösung der niobsauren Alkalien erzeugt, wodurch sich die Niobsäure von der Tantalsäure unterscheidet. *Arseniksäure* bewirkt ebenfalls keine Fällung, eben so *Oxalsäure*, *Weinsteinsäure*, *Traubensäure* und *Citronensäure*, wohl aber *Essigsäure*. *Cyanwasserstoffsäure* macht die Lösungen der niobsauren Alkalien nur opalisirend, bringt aber keinen Niederschlag hervor. Lösungen von *Gallusgerbsäure* und von *Gallussäure*, so wie *Galläpfeltinctur* erzeugen in den Lösungen der niobsauren Alkalien keine Fällungen, wenn man indessen dann Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure hinzufügt, so wird ein oranienrother Niederschlag erzeugt. Er entsteht (wie bei der Tantalsäure), wenn

auch die Niobsäure durch ein Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden, oder wenn sie durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Chlorwasserstoffsäure als ein dicker weisser Niederschlag gefällt worden ist; dieser nimmt durch Hinzufügung der oben erwähnten Reagentien dieselbe oranienrothe Farbe an. Hat man zu der Lösung der niobsauren Alkalien Oxalsäure, Weinsteinsäure, Traubensäure und Citronensäure hinzugefügt, so bringen die Gallussäuren keine Fällung hervor.

Wird die Lösung der niobsauren Alkalien mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und der grösste Theil der Niobsäure dadurch gefällt, so wird sie, wenn man metallisches Zink hineinlegt, während sich Wasserstoffgas entwickelt, erst graublau, dann blau und endlich braun. Je mehr Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden, und je rascher die Gasentwicklung vor sich geht, desto früher erscheint die Färbung. Nach längerer Zeit wird die ausgeschiedene blau oder braun gefärbte Säure wiederum weiss. Durch verdünnte Schwefelsäure entsteht die blaue Farbe etwas langsamer, aber sie ist gewöhnlich reiner. Am sichersten blau erscheint sie bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Setzt man zu der blau gewordenen Niobsäure einen Ueberschuss von Ammoniak, so wird der Niederschlag braun mit einem schwachen Stich in's Röthliche. Durch den Zutritt der Luft wird der braune Niederschlag bald wiederum weiss.

Wie die Tantalsäure wird auch die Niobsäure von sehr verschiedenen Zuständen der Dichtigkeit erhalten. Das specifische Gewicht der Säure, wenn sie mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen worden, ist 6,140 bis 6,146, und kann auch noch von etwas minderer Dichtigkeit erhalten werden. Unter dem Mikroskop kann man keine krystallinische Structur darin wahrnehmen. Wurde diese Säure in einem Windofen einem dreistündigen Kohlenfeuer ausgesetzt, so erhielt sie eine Dichtigkeit von 6,48. Wurde sie aber darauf in die stärkste Hitze des Gutofens der königlichen Porcellanfabrik gebracht, so bestand sie bei der mikroskopischen Besichtigung aus kleinen Krystallen,

und zeigte das specifische Gewicht 5,830. Die Dichtigkeit der aus dem Chloride erhaltenen Säure ist nach einem schwachen Glühen 5,9 bis 5,98, bisweilen auch 5,706, aber auch 6,236 bis 6,239. Die Dichtigkeit der Säure nimmt zu, wenn sie einem starken Rothglühen in einem Kohlenfeuer ausgesetzt wird und wird 6,088 bis 6,318 und 6,37; und sogar 6,416 und selbst 6,725. Letztere Dichtigkeit ist die höchste, welche der Verfasser bei der Niobsäure wahrgenommen hat. Wird die Niobsäure der höchsten Temperatur des Porcellanofens ausgesetzt, so wird sie krystallinisch, wenn sie vorher amorph war, zeigt aber ein bedeutend niedrigeres specifisches Gewicht, und zwar bei den verschiedenen Versuchen ein sehr ähnliches, nämlich 5,793 und 5,7887. Wurde eine Niobsäure einem Weissglühen, durch ein Gebläse erzeugt, eine halbe Stunde ausgesetzt, so zeigte sie die noch niedrigere Dichtigkeit von 5,514 bis 5,517, zeigte aber eine amorphe, und nur theilweise krystallinische Beschaffenheit.

Bei allen diesen Versuchen veränderte sich das absolute Gewicht der Säure nicht.

Wird eine Niobsäure vermittelst Schwefelkohlenstoffs in Schwefelniob verwandelt, und dieses durch Rösten wiederum zu Niobsäure oxydirt, so hat diese genau das absolute Gewicht der zuerst angewandten Säure, durchläuft aber verschiedene Zustände der Dichtigkeit je nach der verschiedenen Temperatur, die zu diesen Umwandlungen angewandt wurde. Eine aus dem Chlorid erhaltene Säure von dem specifischen Gewichte 6,175 erhielt bei diesen verschiedenen Umwandlungen die Dichtigkeiten 6,04; 5,683; 5,68; 5,869 und 5,732.

V.
Ueber die niobsauren Salze.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Acad. Juli 1859.)

Die Niobsäure zeigt in ihrem Verhalten gegen Basen eine auffallende Aehnlichkeit mit der Tantalsäure.

Mit dem Wasser bildet dieselbe ein Hydrat, dessen Zusammensetzung indessen nicht mit Leichtigkeit zu bestimmen ist. Wird dasselbe aus dem Chlorid durch Zersetzung mit Wasser erhalten, so zeigt es, wie das Tantalsäurehydrat beim Glühen eine starke Lichterscheinung. Wird indessen das Hydrat aus der Niobsäure erhalten, nachdem diese mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen worden ist, so zeigt dasselbe beim Glühen keine Lichterscheinung.

Alle niobsauren Salze, welche als Base kein Alkali enthalten, sind im Wasser unauflöslich, nur die niobsauren Alkalien sind löslich. Wird das *niobsaure Kali* durch Schmelzen der Niobsäure mit Kalihydrat erhalten, so ist es nicht möglich, es rein darzustellen, da es wie das tantalsaure Kali in jedem Verhältniss im Kalihydrat löslich ist, und sich nicht durch Krystallisation darstellen lässt. Auch durch Schmelzen der Niobsäure mit kohlensaurem Kali lässt sich ein neutrales Kalisalz nicht rein darstellen.

Die Auflösungen der Niobsäure in Kalihydrat, und namentlich die in kohlensaurem Kali unterscheiden sich von den analogen Lösungen der Tantalsäure dadurch sehr wesentlich, dass sie auch in verdünnten Lösungen sehr wenig durch Kochen zersetzt werden, und nichts oder nur sehr wenig von einem unlöslichen sauren Kalisalze fallen lassen. Aus der Lösung des niobsauren Kalis wird durch einen Strom von Kohlensäuregas die Niobsäure als saures Salz von sehr voluminöser Beschaffenheit nur durch sehr langes Durchleiten gefällt.

Auf nassem Wege kann die Niobsäure die Kohlensäure aus dem kohlensauren Kali nicht austreiben, wohl aber durchs Schmelzen. Es bilden sich dabei Verbindungen von der Zusammensetzung $6\dot{K}+5\ddot{N}b$ und von $7\dot{K}+5\ddot{N}b$. Je länger man das Schmelzen fortsetzt, um so mehr wird Kohlensäure aus dem Alkali ausgetrieben.

Das wichtigste der niobsauren Salze ist das *niobsaure Natron*. Man erhält es im neutralen Zustande auf eine ähnliche Weise wie das tantalsaure Natron, indem man Niobsäure in schmelzendes Natronhydrat bringt, wobei eine starke Feuererscheinung sich zeigt. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, wodurch zuerst nur das überschüssige Natronhydrat aufgelöst wird, in welchem das niobsaure Natron eben so unauflöslich ist, wie das tantalsaure Natron; das neutrale Salz löst sich dann in reinem Wasser auf. In dem Salze ist der Sauerstoffgehalt des Natrons ein Viertel von dem der Säure; ausserdem enthält es wie das tantalsaure Natron 7 Atome Krystallwasser, krystallisirt aber auch bisweilen mit 5 Atomen Wasser. Ausser dem neutralen Salze erhält man durch Zusammenschmelzen der Niobsäure mit kohlensaurem Natron auch saure Salze; eben so auch, wenn man die Lösung des neutralen Salzes durch Kohlensäuregas zersetzt, was indessen äusserst langsam erfolgt. Schmelzt man gewogene Mengen von Niobsäure und von kohlensaurem Natron zusammen, so wird, wenn beim Schmelzen nicht eine zu starke Hitze angewendet wird, so viel Kohlensäure verjagt, dass die Verbindung $\dot{N}a\,\ddot{N}b$ entsteht; bei stärkerer Hitze verflüchtigt sich indessen noch mehr Kohlensäure.

Wird die Lösung des niobsauren Natrons mit Chlorammonium versetzt, so erfolgt sogleich ein Niederschlag, der indessen nur wenig Ammoniumoxyd enthält. Fügt man aber zu der Lösung ein neutrales Salz mit irgend einer nicht alkalischen Base, so erhält man Fällungen von neutralen niobsauren Salzen von einer ähnlichen Zusammensetzung wie sie das neutrale niobsaure Natron zeigt. Der Verfasser hat die neutralen Verbindungen der Niobsäure

mit der Magnesia, mit dem Zinkoxyd, dem Silberoxyd, dem Quecksilberoxydul und dem Kupferoxyd untersucht, in welchen allen der Sauerstoff der Niobsäure ein Vierfaches von dem der Base ist.

VI.
Ueber das Chinovin.

Von

H. Hlasiwetz.

(Im Auszuge a. d. Sitzgsber. d. k. Acad. d. W. zu Wien 35. Bd.)

Indem ich meine Untersuchung über das Chinovabitter *) wieder aufnahm, fand ich, dass dasselbe, in Weingeist gelöst, durch die Einwirkung des salzsauren Gases einer Spaltung in eine Zuckerart und eine krystallisirte Säure fähig ist, dass also dieser Körper in die Classe der Glukoside zu reihen ist.

Die nachstehenden Versuche der Spaltungsproducte sind von Herrn Dr. H. v. Gilm in meinem Laboratorium ausgeführt.

Das Chinovin **) wird behufs seiner Zersetzung in starkem Weingeist gelöst, und in die Lösung getrocknetes salzsaures Gas eingeleitet. Die Flüssigkeit erhitzt sich bald, und schnell scheidet sich dann ein weisses Krystallmehl aus, welches man nur abzufiltriren und mit schwachem Weingeist nachzuwaschen braucht, um es schon von ziemlicher Reinheit zu besitzen. Kühlt man die Chinovinlösung während des Durchstreichens der Salzsäure

---

*) D. Journ. 55. 411.

**) Dieser Name, irre ich nicht, zuerst von Löwig gebraucht, erscheint passender als „Chinovabitter“ oder gar „Chinovasäure,“ welcher letztere eine Unrichtigkeit einschliesst.

nstlich ab, so bleibt die längste Zeit alles scheinbar unrändert; so wie aber die mit Salzsäure gesättigte Flüsꝫkeit erwärmt wird, beginnt die Zersetzung, und schreit so schnell vor, dass in wenigen Minuten sie auch beıdigt ist.

Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus starːm Weingeiste gereinigt. Sie bedürfen zu ihrer Lösung rosse Mengen Alkohol und anhaltendes Kochen. Die al)holische Lösung muss durch Destillation concentrirt werːn, und wenn die Hauptmasse des Alkohols entfernt ist, llt der Körper wieder als sandiges Krystallpulver heraus, n starkes Stossen der Flüssigkeit verursachend. Auf nem Filter gesammelt und getrocknet, bildet er ein endend weisses, glänzend krystallinisches lockeres Pulːr. — Diesem Körper, der eine, wenngleich schwache iure ist, gebührt, wenn man nicht wieder einen besonːren Namen einführen will, der Name „*Chinovasäure*", mit ːm man bisher das Glukosid zu bezeichnen pflegte, ohl am meisten, und es sei erlaubt, ihn unter demselben rtzuführen. Das Verhältniss ist dann: Chinovin (Chinoıbitter) = Chinovasäure + Zucker (minus Wasser),

Die kleinen glänzenden Krystalle der Chinovasäure ːhören nach der Bestimmung des Prof. Grailich dem ıombischen Systeme, und erscheinen in nahezu regulär chseckigen Umrissen. Die Blättchen sind sämmtlich ırallel einer Pinakoidfläche. Der Unterschied vom hexagoılen Systeme lässt sich mit aller Sicherheit bewerkelligen.

Die Krystalle sind oft granulirt, und wachsen häufig ı kleinen körnigen Gruppen zusammen. Die kleinsten lättchen scheinen noch Zwillingslamellen zu enthalten. ei 350 facher Vergrösserung wurde an einem Blättchen)n etwa $\frac{1}{150}$ Linie Durchmesser die lebhafteste Zeichung, wie z. B. an Strontiumplatincyanür wahrgeommen.

Die Chinovasäure ist in Wasser unlöslich und geːhmacklos. Sie löst sich auch in kaltem Weingeist sehr 'enig. Zu vollständiger Lösung gehört viel siedender ılkohol. Sie fällt aus solcher Lösung erst heraus, wenn

die Hauptmenge des Lösungsmittels abgedampft ist. Wenig löslich in Aether. In Ammoniak löst sie sich leicht, und ebenso in verdünnten Alkalien. Diese Lösungen haben einen auserordentlich bittern Geschmack. Die Ammoniaklösung wird von Salzen der schweren Metalle gefällt. Zersetzt man die Ammoniaklösung mit einer Säure, so fällt die Chinovasäure als gallertartige voluminöse Masse heraus. Beim längeren Verweilen in der Flüssigkeit wird sie pulverig. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung nicht.

Auf Platin erhitzt schmilzt die Säure und erstarrt rissig. Höher erhitzt stösst sie einen, wie Weihrauch riechenden Dampf aus, brennt mit Flamme, und hinterlässt keinen Rückstand.

Bezüglich der Elementaranalyse gehört sie zu den schwierig vollkommen verbrennlichen Substanzen. Die nachstehenden Analysen sind mit Substanzen von verschiedener Bereitung, bei 100° getrocknet (sie kann bis 140° ohne Gewichtverlust erhitzt werden) mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom, oder mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt:

I. 0,2987 Grm. Substanz gaben 0,8061 Grm. Kohlensäure und 0,2655 Grm. Wasser.

II. 0,2690 Grm. Substanz gaben 0,7265 Grm. Kohlensäure und 0,2402 Grm. Wasser.

III. 0,3527 Grm. Substanz gaben 0,9471 Grm. Kohlensäure und 0,3068 Grm. Wasser.

IV. 0,2684 Grm. Substanz gaben 0,7215 Grm. Kohlensäure und 0,2367 Grm. Wasser.

V. 0,2674 Grm. Substanz gaben 0,7233 Grm. Kohlensäure und 0,2408 Grm. Wasser.

VI. 0,2667 Grm. Substanz gaben 0,7227 Grm. Kohlensäure und 0,2369 Grm. Wasser.

VII. 0,2287 Grm. Substanz gaben 0,6220 Grm. Kohlensäure und 0,2015 Grm. Wasser.

In 100 Theilen.

	Berechnet.		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_{24}	288	73,84	73,59	73,67	73,23	73,31	73,77	73,90	73,73
H_{38}	38	9,74	9,80	9,92	9,66	9,80	10,00	9,98	9,78
O_8	64	16,42	—	—	—	—	—	—	—
	390	100,00							

Kaliverbindung. Versetzt man eine concentrirte Ammoniaklösung der Chinovasäure mit starker Kalilauge, so entsteht eine voluminöse, kleisterartige Ausscheidung des Kalisalzes.

Dasselbe bildet sich auch, wenn man eine verdünnte, klare Lösung der Säure in Kalilauge in einer Silberschale concentrirt.

Nach einiger Zeit beginnt eine gallertartige Masse des Salzes herauszufallen. Sie wird sofort durch Leinen abgeseiht und dann in einer Schraubenpresse so stark gepresst, dass sie trocken und zerreiblich erscheint. Eine weitere Reinigung ist bei dem Salze wegen seiner Löslichkeitsverhältnisse nicht möglich.

Es hält sehr hartnäckig Wasser zurück und scheint die letzten Mengen erst zu verlieren, wenn es dem Punkt seiner Zersetzung nahe ist. Die Analysen beziehen sich auf ein Salz, welches bei 160° getrocknet war. Höher erhitzt begann es sich zu färben.

0,2771 Grm. Substanz gaben 0,5904 Grm. Kohlensäure und 0,1960 Grm. Wasser.

0,2681 Grm. Substanz gaben 0,0966 Grm. schwefelsaures Kali.

Die Formel $C_{48}H_{36}K_2O_8 + 3$ Aq. verlangt:

	Rechnung.	Versuch.
C	58,41	58,11
H	7,91	7,80
KO	19,06	19.10

Das *Natronsalz* entsteht unter denselben Bedingungen wie das Kalisalz und gleicht ihm in allen seinen Eigenschaften.

Baryt-, *Kalk-* und *Strontianverbindungen* entstehen, wenn man eine ammoniakalische Lösung der Säure mit Lösungen der Chloride dieser Metalle versetzt. Sind die Lösungen nicht sehr concentrirt, so erfolgt die Ausscheidung nicht sogleich.

Aus concentrirten oder erwärmten Flüssigkeiten scheiden sie sich als durchscheinende, gallertartige Niederschläge aus.

Silbersalz. Die Ammoniaklösung der Chinovasäure

gibt mit Silbernitrat einen sehr voluminösen Niederschlag, der gegen den Einfluss des Lichtes äusserst empfindlich ist.

Im Dunkeln sorgfältig gewaschen, zuerst unter der Luftpumpe und dann bei 120° getrocknet, zeigte er folgende Zusammensetzung:

0,3400 Grm. Substanz gaben 0,5930 Grm. Kohlensäure und 0,1945 Grm. Wasser.

0,3620 Grm. Substanz gaben 0,1279 Grm. Silber.

Nach der Formel $C_{48}H_{36}Ag_2O_8$ hat man:

	Berechnet.	Gefunden.
C	47,68	47,56
H	5,96	6,35
Ag	35,76	35,33

Kupferverbindung. Die hellblaue copiöse Fällung, welche auf Zusatz von Kupfervitriol in einer ammoniakalischen Chinovasäurelösung entsteht, ist ein Kupfersalz der Säure mit einem grossen Gehalt an Kupferoxydhydrat. Sie schliesst auch viel Wasser ein, welches nicht ohne Zersetzung des Salzes entfernt werden kann.

Bei 120° getrocknete Substanz gab die nachstehenden Zahlen; höher erhitzt wird die Verbindung bald braun.

0,2676 Grm. Substanz gaben 0,3406 Grm. Kohlensäure.

0,3750 Grm. Substanz gaben 0,1402 Grm. Kupferoxyd.

Diese Zahlen lassen sich ungefähr auf die Formel $C_{48}H_{36}Cu_2O_8 + 6\,CuO.HO + 10\,Aq.$ beziehen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	34,54	34,71
CuO	38,09	37,38

Die Chinovasäure ist eine schwache, aber sehr beständige Säure. Sie zersetzt, indem sie sich darin löst, die kohlensauren Alkalien. Die ammoniakalische Lösung verliert beim Verdunsten das Ammoniak und trocknet zu einem Firniss ein.

Salzsäure, selbst kochende Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke sind fast ohne Wirkung auf Chinovasäure. Von Schwefelsäure wird sie gelöst, Wasser fällt sie aus der Auflösung wieder.

Bei der trockenen Destillation in einer Retorte bildet sich zuerst ein nach Terpentinöl riechendes, dünnflüssiges Oel, bald darauf treten Dämpfe auf, die den Geruch des Weihrauchs verbreiten, und im Retortenhalse condensirt sich ein bernsteingelbes, dickliches harziges Liquidum.

Mit Phosphorsuperchlorid zusammengerieben oder in einem Kölbchen gelinde erwärmt, verflüssigt sich die Chinovasäure unter Entwickelung von Salzsäure. Führt man in der Wärme die Reaction zu Ende und destillirt dann, indem die Temperatur des Bades auf 110° (Siedpunkt des Phosphoroxychlorids) erhalten wird, so geht eine gewisse Menge Phosphoroxychlorid über, der Rückstand in der Retorte wird dicklicht und färbt sich nach und nach schön und tief violet.

Höher erhitzt, geräth er in's Schäumen, es entwickeln sich saure Dämpfe, ohne dass etwas nennenswerthes destillirt, und endlich hat man eine zähe, halb kohlige Masse als Rest.

Behandelt man die violette Masse, ohne sie erhitzt zu haben, mit Weingeist, so zersetzt sie sich gleichfalls. Wasser fällt aus solcher Lösung eine etwas gefärbte Chinovasäure.

Der Charakter der Chinovasäure ist der der sogenannten Harzsäuren, mit welchen man sie unbedenklich zusammenstellen könnte, wären ihre Löslichkeitsverhältnisse nicht so sehr abweichend.

Indem man nach einem näheren Vergleich der Eigenschaften der Chinovasäure mit denen anderer bekannter Verbindungen sucht, findet man sie nirgends in dem Maasse wieder, als bei der, von A. W. Hofmann untersuchten Insolinsäure.

Mit dieser aber stimmt sie in den meisten Stücken überein, und was noch mehr ist, sie gehört, die Formel $C_{48}H_{38}O_8$ als bewiesen angenommen, mit der Insolinsäure $C_{18}H_8O_8$ in eine homologe Reihe.

Der Zucker. Die mit Salzsäure stark imprägnirte alkoholische Flüssigkeit, aus welcher die Chinovasäure abgeschieden wurde, nimmt bald eine bräunliche Farbe an; die Wirkung der Salzsäure auf die darin befindliche

Zuckerart. Sie muss desshalb rasch von der Salzsäure befreit werden.

Diess geschah einmal nach der Methode von Rochleder*) und zum andern in folgender Weise: Der sehr saure Alkohol wird mit wasserfreiem kohlensauren Natron bis zur Neutralisation versetzt, filtrirt, ein wenig mit stärkstem Alkohol nachgewaschen, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade vollkommen eingedampft. Die dickliche Masse mit Wasser behandelt, das ungelöste Flockige abfiltrirt, neuerdings eingedampft und nun der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen.

Das Eindampfen und Behandeln mit Alkohol wiederholte man, im Falle die Flüssigkeit gefärbt war; es wurde dann zuvor die wässerige Lösung mit Kohle entfärbt.

Statt der Soda bediente man sich mit demselben Erfolge des kohlensauren Bleioxyds.

Der nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibende Zucker ist nicht Traubenzucker, sondern kommt (ohne damit eine Identität behaupten zu wollen) dem Mannitan Berthelot's sehr nahe. — Er ist unkrystallinisch, hat aber eine Neigung zum Festwerden, sehr hygroskopisch, in Alkohol ganz löslich.

Sein Geschmack ist fade, schwach bitter: beim Erwärmen nimmt man einen caramelartigen Geruch wahr.

Seine Lösung reducirt eine alkalische Kupferoxydlösung nur, wenn sie concentrirt ist. Eine quantitative Bestimmung seiner Menge im Chinovin ist darum nicht ausführbar. Bei 100° getrocknet, wurde gefunden:

0,2320 Grm. Substanz gaben 0,3724 Grm. Kohlensäure und 0,1618 Grm. Wasser.

	$C_{12}H_{12}O_{10}$	Gefunden.
C	43,90	43,34
H	7,37	7,72

Setzt man ihn sehr anhaltend der Temperatur des Wasserbades aus, so verliert er, (wie wenn Mannitan theilweise in Mannit überginge) noch etwas Wasser. — —

Benützt man die im Vorstehenden gegebenen Daten

*) Dies. Journ. 72. 385. resp. 387.

über die Zusammensetzung der Chinovasäure und der damit verbundenen Zuckerart zur Bildung einer Formel für das Chinovin, so gelangt man zu $C_{60}H_{48}O_{16}$ und der Ausdruck seiner Spaltung wird zu:

$$\underset{\text{Chinovin.}}{C_{60}H_{48}C_{16}} + 2HO = \underset{\text{Chinovasäure.}}{C_{48}H_{38}O_{8}} + \underset{\text{Mannitan (?)}}{C_{12}H_{12}O_{10}}$$

Die Analysen Schnedermann's *) entsprechen dieser Zusammensetzung vollständig:

	Berechnet.	I.	II.	III.	IV.
C_{60}	67,16	67,07	67,04	67,34	67,06
H_{48}	8,95	8,96	8,95	8,91	9,13
C_{16}	23,89				

Durch anhaltendes Trocknen zwischen 160—180° kann das Chinovin noch Wasser verlieren, wie ich und auch Schwarz gefunden haben, eine Erscheinung, die sich mit dem Verhalten des sich darin befindenden Zuckers leicht in Einklang bringen lässt.

	$C_{60}H_{48}C_{16}$—HO Berechnet.	Gefunden. Hlasiwetz	$C_{60}H_{48}O_{16}$—2HO Berechnet.	Gefunden. R. Schwarz	
C	68,31	68,33	69,49	68,90	68,88
H	8,91	9,03	8,88	8,85	8,87

Es erklärt sich ferner aus der eben dargelegten Zusammensetzung des Chinovins, wie bei der Destillation desselben mit Kalk Metaceton und eine aldehydartige Flüssigkeit entstehen können. Sie kommen auf Rechnung der Zuckerart, während das harzige Destillationsproduct von der Chinovasäure herrührt.

Ob das Chinovin mit den, demselben so sehr ähnlichen und auch in ihrer Zusammensetzung ihm sehr gleichenden Stoffen, welche die Zersetzung des Caïncins (Caïncasäure), Saponins . . . liefert, identisch ist, wird sich entscheiden lassen, wenn eine wiederholte Untersuchung auch die Identität einer, aus denselben zu erhaltenden Chinovasäure feststellt.

Sie zerfallen mit Säuren in Traubenzucker und einen zweiten Körper, der selbst wieder in seiner Weise ein Glukosid ist.

Die Thatsache also, dass Glukoside zwei verschiedene Zucker-

*) Annal. d. Ch. XLV, 277.

arten einschliessen können, wie ich beim Phloridzin zuerst gezeigt habe, erhält dadurch der Beweise mehr, und ich werde Gelegenheit haben, in nächster Zeit noch einen weiteren dafür kennen zu lehren.

VII.

Erkennung sehr kleiner Mengen Senföls in alkoholischer und wässriger Lösung.

Von

Kreisphysikus Dr. **Pincus** in Insterburg.

Es kann mitunter, namentlich in forensischen Fällen von Wichtigkeit sein, kleine Mengen von Senföl in irgend einer Flüssigkeit unzweifelhaft nachzuweisen, wofür bis jetzt keine genaue Methode existirte. Denn die Elementaranalyse ist nicht anzuwenden, und der eigenthümliche Geruch und Geschmack lassen im Stich, wenn die Verdünnung gewisse Grenzen überschritten hat.

Durch folgende Methode lassen sich aber fast unglaublich geringe Spuren von Senföl auf das leichteste und sicherste erkennen. Ehe ich jedoch das Verfahren selbst angebe, sei es gestattet die Principien anzudeuten, auf welchen dasselbe beruht.

Das im schwarzen Senf *Sinapis nigra* enthaltene scharfe und flüchtige Oel wird bekanntlich als aus dem hypothetischen Radical Allyl (C_6H_5) und Rhodan (Schwefelcyan) (C_2NS_2) zusammengesetzt betrachtet, während man sich das *Knoblauchöl* als eine Verbindung desselben Allyls mit einem Atom Schwefel denkt, so dass man wissenschaftlich das *Senföl* als Allylrhodanür, das *Knoblauchöl* als Schwefelallyl bezeichnen kann.

Behandelt man nun Senföl in der Siedhitze mit ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden, so entsteht eine Reihe von Zersetzungsproducten, unter welchen uns indess

nur die Verbindungen des Allyls und des Alkaliradicals mit *Schwefel* interessiren; ebenfalls auch noch das, gleichfalls als Zersetzungsproduct auftretende Ammon. Es entsteht nämlich: *Knoblauchöl* (Schwefelallyl); ausserdem ein *Schwefelmetall*, Ammon und Kohlensäure, so dass man sich aus den Elementen des Senföls und des Alkalis, z. B. Kali folgende neue Formeln componiren kann.

		Knoblauchöl.		Schwefelkalium.		Kohlens. Kali.		Ammon.
1 Atom Senföl $= C_6H_5 + C_2NS$ 3 At. Kalihydrat $= 3(KO + HO)$	$=$	C_6H_5S	$+$	KS	$+$	$2(CO_2KO)$	$+$	NH_3.

Für zwei der hier auftretenden Zersetzungsproducte, für das Schwefelmetall und das Ammoniak giebt es äusserst feine und charakteristische Reactionen: das Knoblauchöl lässt sich in unglaublich geringer Menge durch den Geruch unzweifelhaft erkennen. Hierauf gründet sich die von mir angewendete Methode.

In einem kleinen Glaskölbchen, am besten mit langem und engem Halse, kocht man einige Minuten die zu untersuchende Flüssigkeit mit etwas Aetzkali oder Natron. Wenn auch nur eine, auf keine andere Weise bemerkbare Spur von Senföl in der Flüssigkeit, *die übrigens hell und farblos sein muss*, enthalten war, so zeigen sich folgende Reactionen:

1) Ein über die Oeffnung des Kölbchens gehaltener und angefeuchteter Streifen rothen Lakmuspapiers wird blau; Ammon.

2) Nitroprussidnatrium-Lösung bringt in der erkalteten, noch mit etwas Wasser verdünnten Mischung die bekannte herrliche Purpurfarbe hervor; Schwefelalkali.

3) Der nicht zu verwechselnde charakteristische Geruch nach Knoblauchöl lässt sich aufs deutlichste namentlich in der abgekühlten Mischung wahrnehmen; Schwefelallyl.

Was den Grad der Schärfe dieser Reactionen anbetrifft, so bemerke ich, dass nach vielfachen Versuchen bei einem Tropfen Senföl auf ein Quart Spiritus oder Wasser dieselben alle sehr deutlich und intensiv hervortreten, wenn man etwa eine halbe Unze der Lösung mit einigen

Tropfen sehr concentrirter Aetzkalilösung kocht. Auch bei einer doppelt so starken Verdünnung kann man noch alle Reactionen deutlich erkennen. Bei Verdünnungen von 1 Tropfen auf 3—4 Quart, kommt es schon mehr auf den Zeitpunkt an, in welchem man die Probe mit Nitroprussidnatrium vornimmt. Die Reaction tritt dann nur ganz im Anfange der Einwirkung des Kalis auf das Senföl ein und verschwindet bei längerem Kochen wieder; der Geruch nach Knoblauchöl kann aber auch bei noch viel grösserer Verdünnung wahrgenommen werden.

Ist die zu untersuchende Flüssigkeit nicht klar und farblos, so muss man sich durch Destillation ein farbloses Product verschaffen. Da der Siedepunkt des Senföls viel höher liegt als der des Alkohols (+ 143°C), so ist es besser einer etwa alkoholischen Lösung viel Wasser zuzusetzen und jedenfalls so lange zu destilliren, bis ausser dem Alkohol auch noch Wasser übergegangen ist.

Dass man auf diese Weise nicht blos Senföl, sondern auch schwarzen Senf selbst in irgend einer Mischung chemisch erkennen kann, versteht sich von selbst, so z. B. schwarzen Senfsamen in den Rübölkuchen u. dgl., man hat dann nur mit sehr starkem Alkohol zu digeriren, nach Zusatz von Wasser zu destilliren und das Destillat wie angegeben zu prüfen.

Veranlassung zur Auffindung dieser Methode gab eine von der chemisch-physikalischen landwirthschaftlichen Versuchsstation geforderte Untersuchung eines Branntweins, welcher, aus angeblich unbekannten Ursachen, schon während des Abziehens desselben von der Maische einen scharfen, die Augen der Arbeiter zu Thränen reizenden Geruch entwickelt und einen scharfen brennenden Geschmack angenommen hatte.

Die Vermuthung lag nahe eine Verfälschung mit einem scharfen ätherischen Oel, namentlich Senföl, anzunehmen da der Geruch einigermaassen, wiewohl sehr undeutlich an Senföl erinnerte.

Der Versuch durch Destillation das scharfe und flüchtige Princip in concentrirtem Zustande zu erlangen, führte zu keinem Resultat; der Branntwein wurde nun mit Aetz

kali gekocht, eigentlich in der Hoffnung, dass (Senföl darin vorausgesetzt) sich Kaliumrhodanür bilden würde. (Wertheim). Eisenchlorid gab indess in der angesäuerten Flüssigkeit keine Nitroprussidnatrium, in der alkalischen hingegen die bekannte Reaction eines Schwefelmetalls.

Ein Gegenversuch mit einer Lösung von Senföl in Spiritus liess nicht nur diese Reaction, sondern auch, was bei dem Branntwein fehlte, den Knoblauchgeruch und die Entwickelung von Ammon erkennen. Da bei dem Vorhandensein sehr kleiner Mengen von Senföl der Knoblauchgeruch auch dann noch eintritt, wenn die Reaction mit Nitroprussidnatrium ausbleibt, so musste ich mich dafür entscheiden, dass der scharfe Geruch und Geschmack des zu untersuchenden Branntweins von *Senföl nicht* herrühre, während die Bildung eines Schwefelmetalls nur auf Rechnung des darin enthaltenen wahrscheinlich schwefelhaltigen scharfen Stoffes zu setzen war.

Es ist mir nun wahrscheinlich, dass durch einen zu stürmischen Gährungsprocess der aus *gekeimten* Kartoffeln dargestellten Maische, sich ein eigenthümliches dem Meerrettigöl ähnliches (oder identisches?) ätherisches Oel gebildet hatte, wobei der in den Kartoffelkeimen enthaltene Schwefel in die Verbindung mit überging. — Dass ein durchdringender Meerrettiggeruch unter solchen Umständen zuweilen eintritt, bemerkte Otto in seinem „Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe" II. Aufl. 1. Bd. S. 228. — In einem Destillat von Meerrettig mit Wasser oder Alkohol wollte mir indess die Reaction mit Nitroprussidnatrium *nicht* glücken.

Für praktische Landwirthe wäre vielleicht hier noch die Bemerkung am Orte, bei gekeimten Kartoffeln entweder die Keime sorgfältig vor dem Einmaischen zu entfernen, oder doch den Gährungsprocess hier am *allerwenigsten zu übereilen*, damit die angedeuteten Uebelstände nicht auftreten.

VIII.

Einige Salze der Glyoxylsäure. Oxydationsproducte des Glykols.

Die nahe Beziehung zwischen dem bisher nur aus Weingeist dargestellten Glyoxal (s. dies. Journ. LXXI, 302) und dem Glykol veranlasste H. Debus, unter den Oxydationsproducten des letzteren das Glyoxal oder wenigstens die Glyoxylsäure, das Oxydationsproduct des Glyoxals, aufzusuchen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CX, 316). Diese Erwartung ist in Bezug auf das Glyoxal nicht unzweideutig erfüllt worden, dagegen fand sich Glyoxylsäure in reichlicher Menge vor.

Das zu den Versuchen erforderliche Glykol stellte der Verf. aus dem einfach essigsauren Glykol dar und erhielt die reichste Ausbeute, indem er die mit dem gleichen Volum Wasser vermischte Flüssigkeit in einer gut verkorkten Flasche 12—16 Stunden in siedendes Wasser tauchte und dann der fractionirten Destillation unterwarf. Der Antheil unter 150° Siedepunkt, welcher aus Wasser und Essigsäure bestand, wurde beseitigt, der zwischen 150 und 190° übergegangene noch einmal wie zuerst mit Wasser behandelt und darauf destillirt und das Destillat von über 190° Siedepunkt, welches ausser Glykol noch etwa 15 p.C. Essigsäure enthielt, mit der das Quantum Essigsäure gerade absättigenden Menge trocknen Kalihydrats bei 245° destillirt. Das Uebergegangene, der Fractionirung unterworfen, lieferte bei 196° das verlangte Glykol.

Von diesem wurden 18 Th. mit dem 4fachen Volum Wasser verdünnt in einem schmalen Cylinder mit 20 Th. rauchender Salpetersäure untergossen und constant bei 30° erhalten. Bei allmählicher Mischung der Säure mit dem Glykol entstand Blaufärbung, schwache Gasentwickelung, hierauf Abscheidung eines gelben Oels auf dem Boden des Cylinders (wahrscheinlich salpetrigsaures Glykol?) und Verschwinden desselben unter Gasentwickelung,

endlich eine schwach gelbliche und stark saure Flüssigkeit. Diese wurde ganz wie das Oxydationsproduct des Alkohols (s. dies. Journ. LXX, 181) mit Kreide u. s. w. behandelt und die Kalksalzlösung zur Krystallisation gebracht. Man erhält aus Nadeln bestehende Büschel eines Kalksalzes, welches aus einem Gemenge von glykolsaurem und glyoxylsaurem Kalk bestand und zwar von letzterem Salz 20,4 p.C. enthielt. Die Erkennung der Glyoxylsäure geschah, wie schon früher (a. a. O. p. 182) mittelst Kalkwasser.

Die alkoholische Mutterlauge, aus welcher das Gemenge der Kalksalze niedergefallen war, gab mit sauren schwefligsauren Alkalien zwar keine krystallinische Verbindung, aber ihre Reactionen auf salpetersaures Silberoxyd (bei Abwesenheit von Ameisensäure und Glyoxylsäure) und auf warme Kalkmilch lassen die Anwesenheit des Glyoxals oder einer ähnlichen Substanz vermuthen.

Zu den bisher noch nicht oder nicht genau untersuchten Salzen der Glyoxylsäure gehören folgende:

Glyoxylsaures Silberoxyd, $C_4HAgO_6 + 2\dot{H}$, kann nicht durch directe Verbindung, sondern durch doppelte Zersetzung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat, beide in concentrirter kalter Lösung gewonnen werden. Das schwere weisse Krystallpulver ist im Dunkeln zu waschen und im Vacuo zu trocknen. Es ist sehr empfindlich gegen das Licht, schwer in kaltem Wasser löslich und in heissem schwärzt es sich.

Das Barytsalz, $C_4HBaO_6 + 4\dot{H}$, erhält man durch Sättigung der kalten Säure mit kohlensaurem Baryt, Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure, Ausziehen mit kaltem Wasser und abermaliges Verdunsten im Vacuo. Das Salz bildet undeutliche farblose Krystalle, die in lauwarmem Wasser leicht sich lösen, im heissem aber theilweis sich zersetzen in Glykolsäure und oxalsauren Baryt. Dieselbe Zerlegung findet bei 120° statt.

Das *Zinksalz* scheidet sich beim Vermischen von glyoxylsaurem Kalk und essigsaurem Zinkoxyd als krystallinisches Pulver aus, welches schwer in Wasser, leicht in

Essigsäure, Salzsäure und Kali löslich ist. Chlorzink und glyoxylsaurer Kalk geben keine Fällung. Der Zinkgehalt (38,09 — 38,73 p.C.) stimmt mit der Formel $C_4Zn_2O_6 + 4\dot{H}$, überein, welche 37,64 p.C. Zink verlangt. Der Wassergehalt lässt sich nicht ohne Zersetzung des Salzes austreiben.

Das *Ammoniaksalz*, $C_4H(NH_4)O_6$, durch Zersetzung des Kalksalzes mit Ammoniakoxalat dargestellt, scheidet sich über Schwefelsäure in Krusten kleiner Prismen aus, die farblos und leicht in Wasser löslich sind. Gekocht färbt sich die Lösung gelblich und zersetzt sich theilweis. Dieses ist das einzige Salz, welches kein Wasser enthält, und aus welchem sich für die Säure die Formel $C_4H_2O_6$ ableitet, während die andern Salze 1 oder 2 Atome Wasser enthalten, welches ohne Zersetzung nicht zu entfernen ist. Darnach erleiden die früher angeführten Formeln (s. dies. Journ. LXX, 182) eine Veränderung.

Das *Kalksalz*, welches aus dem Gemisch des vorigen Salzes mit salpetersaurem Kalk zuerst als Gallert, hernach krystallinisch sich abscheidet, besteht aus $C_4HCaO_6 + 2\dot{H}$.

Die Glyoxylsäure ist demnach eine zweibasige Säure, die jedoch nur wenige neutrale Salze zu bilden scheint. Sie hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der Ameisensäure, insofern sie sich mit Schwefelsäure in Kohlenoxyd zerlegt und ebenfalls aus C_2O_2 und Wasser zusammengesetzt betrachten lässt ($C_2O_2 + 2\dot{H} = C_2H_2O_4$ und $2.C_2O_2 + 2\dot{H} = C_4H_2O_6$).

Die aus dem Glyoxal durch Wasseraufnahme entstehende Glykolsäure ist nach dem Verf. einbasig und verhält sich desshalb nicht zum Glykol wie die Essigsäure zum Alkohol, sondern das der letzteren correspondirende Glied in der Glykolreihe ist die Oxalsäure.

IX.

Notizen.

1) *Ueber bromarsenige Säure.*

Eine der früher beschriebenen jodhaltigen Verbindung (s. dies. Journ. LXXVII, 320) ähnliche bromhaltige hat W. Wallace (Philos. Mag. (4.) XVII. No. 114. p. 261) vermittelst des Arsenbromürs dargestellt.

Durch allmähliches Eintragen gepulverten Arsens in Brom und zweimalige Destillation des Products der Einwirkung erhält man Arsenbromür, $AsBr_3$, in weissen fasrigen Krystallen, die geschmolzen und langsam abgekühlt zolllange Individuen von grosser Reinheit bilden.

Dieses geschmolzene Bromür löst leicht arsenige Säure in beträchtlicher Menge und bildet dann eine schleimige dunkle Flüssigkeit, die sich nach einigem Erhitzen bei 150° in zwei Schichten trennt. Von diesen ist die obere weich salbenartig, dunkelfarbig und besteht aus $AsBr_3 + 2\dddot{A}s$ oder wie der Verf. sie nennt, aus bromarseniger Säure $= ArBrO_2$; die untere schmierige Schicht enthält die Elemente $AsBr_3 + 3\dddot{A}s$ oder nach dem Verf. $3.AsBrO_2 + \dddot{A}s$. In hoher Temperatur zersetzen sich beide Gemenge oder Verbindungen, indem Arsenbromür entweicht.

Wird kalte Lösung von Bromarsen in wässriger Bromwasserstoffsäure über Schwefelsäure verdunstet, so bilden sich dünne weisse perlglänzende Krystalle von $AsBr_3 + 2\dddot{A}s + 3\dot{H}$, die ihr Krystallwasser über Schwefelsäure nicht ganz verlieren. Wenn aber eine kochende Lösung in starker Bromwasserstoffsäure erkaltet, so scheiden sich perlglänzende Flocken aus, die der früher beschriebenen (a. a. O.) Jodverbindung analog sind und aus $ArBr_3 + 11\dddot{A}s + 12\dot{H}$ bestehen.

Mit Bromalkalien verbindet sich das Arsenbromür nicht und ebenso wenig die bromarsenige Säure.

(Wir glauben zu der Ansicht des Verf. über diese Verbindungen dasselbe bemerken zu müssen, wie über die jodarsenige Säure. Dies. Journ. LXXVII, 320. D. Red.)

---

2) *Ueber den gechlorten Essigäther.*

Durch die Einwirkung von Chlorgas auf Essigäther im Schatten und schliesslich bei 100° konnte F. Schillerup (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 129) keine constante Verbindung erhalten; auch stimmte die ohne Zersetzung destillirbare Substanz nicht mit den von Malaguti beschriebenen Eigenschaften (s. dies. Journ. XVIII, 50) des gechlorten Essigäthers überein.

Es wurden mehrere Pfunde des gechlorten Essigäthers einer vielfach wiederholten fractionirten Destillation unterworfen, ohne dass auch nur innerhalb 10° der Siedepunkt einigermaassen constant geblieben wäre, und von den zwischen 100 und 140° übergegangenen Antheilen untersuchte der Verf. zwölf, deren Chlorgehalt zwischen dem des einfach- und dreifachgechlorten Essigäthers lag. Dieses Gemenge ist wasserhell, dickflüssig, von Pfeffermünzgeruch und zerfällt mit Barythydrat in Chloroform, Chlorbaryum, ameisensauren Baryt und eine reichliche Menge einer schwarzen theerartigen Substanz.

Zwischen 175 und 185° ging ein Gemenge von Bi- und Trichloracetal über, welches seine Entstehung einer Verunreinigung des Essigäthers mit Weingeist verdankte.

---

3) *Verwandlung der Chlorkohlenstoffe in Oxalsäure.*

Wenn nach Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 174) 1 Aeq. Anderthalb-Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6, mit 8 Aeq. Kalihydrat einige Tage lang bei 210—220° erhalten wird, so entstehen Chlorkalium und oxalsaures Kali ohne andere Nebenproducte. Aber die Ausbeute ist spärlich, es bleibt viel Chlorkohlenstoff unzersetzt. Die gebildete Oxal-

säure wurde durch Analyse des Blei- und Kalksalzes, so wie durch Umbildung in Oxamid constatirt.

Die Zersetzung ist also C_4Cl_6 und $8\dot{K}\dot{H} = \dot{K}_2C_4O_6, 6KCl$ und $8\dot{H}$.

Dasselbe Resultat erhält man, wenn Einfach-Chlorkohlenstoff mit 6 Aeq. Kalihydrat auf 200° erhitzt wird und hierbei geht die Zersetzung schneller und ausgiebiger vor sich, obwohl Wasserstoff dabei entwickelt wird.

Die Anwesenheit der Oxalsäure wurde wie vorher festgestellt.

Die Zersetzung in dieser Reaction ist: C_4Cl_4 und $6\dot{K}\dot{H} = \dot{K}_2C_4O_6, 4KCl, 4\dot{H}$ und 2H.

---

4) *Wasserfreie Schwefelsäure und Schwefelmetalle.*

Das Verhalten einiger Schwefelmetalle zu wasserfreier Schwefelsäure hat Dr. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 177) studirt.

Einfach-Schwefelkalium erhitzt sich lebhaft mit Schwefelsäure und es entstehen saures Kalisulfat und schweflige Säure

$$5\dddot{S} \text{ und } KS = \dot{K}\dddot{S}_2 \text{ und } 4\ddot{S}.$$

Schwefelblei (als Bleiglanz) verwandelt sich langsam in Bleisulfat um und die Flüssigkeit wird blau

$$2\dddot{S} \text{ und } PbS = \dot{Pb}\dddot{S}, \ddot{S} \text{ und } S.$$

Schwefelantimon (Grauspiessglanz) löst sich schnell mit blauer Farbe, indem schweflige Säure entweicht und schwefelsaures Antimonoxyd sich bildet.

Einfach-Schwefeleisen, Schwefelkies und Kupferkies werden von der Säure nicht angegriffen.

---

5) *Darstellung des metallischen Chroms.*

Aus dem violetten Chlorid des Chroms lässt sich nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 230) das Metall

auf einfache Weise durch Schmelzen mit 2 Th. granulirtem Zink gewinnen.

Man mengt das Chlorid mit 2 Th. einer Mischung, die aus $\frac{7}{16}$ NaCl und $\frac{9}{16}$ KCl besteht, drückt dieses Gemenge in einen Tiegel, legt das Zink darauf und darüber vom Gemisch der Chlormetalle und erhitzt bis zur beginnenden Verflüchtigung von Zink, worauf bei vermindertem Feuer noch 10 Minuten im Schmelzen erhalten wird. Das Resultat der Schmelzung ist ein Zinkregulus, in welchem das Chrom krystallinisch enthalten ist. Durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure, zuerst in der Kälte, entfernt man das Zink, später in der Wärme das Blei, welches vom Zink herrührt.

Das Chrom ist ein sehr krystallinisches (rhomboëdrisch) fast zinnweisses Pulver von 6,81 spec. Gew. bei 25° C., unmagnetisch, luftbeständig. Es oxydirt sich beim Glühen an der Luft, indem es gelb und blau anläuft, auf geschmolzenem chlorsauren Kali mit blendendem Feuer, in Salpeter leicht ohne Feuererscheinung. In Chlorgas verglimmt es zu Chlorid. In Salzsäure löst es sich leicht zu blauem Chlorür, in verdünnter Schwefelsäure erst nach dem Erwärmen, von concentrirter siedender Salpetersäure wird es nicht angegriffen.

Wurde das Chlorid, wie oben angegeben, statt mit Zink mit Cadmium geschmolzen, so explodirte die Masse.

Zur Bereitung grösserer Mengen des violetten Chromchlorids empfiehlt der Verf. folgendes Verfahren: man formt aus Chromoxyd, Kienruss und Stärkekleister Kugeln, glüht diese in bedecktem Tiegel und behandelt sie mit Chlorgas in einem Tiegel durch dessen Boden ein Porcellanrohr das Chlor zuführt, während die Mündung des Tiegels mit einem andern umgekehrten Tiegel bedeckt ist, welcher das sublimirende Chlorid aufnimmt und durch eine kleine Oeffnung seines Bodens dem entweichenden Kohlenoxyd Abzug verstattet. Die Mündung des Porcellanrohrs kann, um das Hineinfallen der Kugeln zu vermeiden, mit einem kleinen Tiegel überstülpt sein.

Das erhaltene Chlorid ist nachher von Chloraluminium rein zu waschen, und um es frei von Chromchlorür zu erhalten, muss man den Tiegel im Chlorstrom erkalten lassen.

---

6) *Chrombromid.*

Auf dieselbe Weise wie das Chromchlorid lässt sich nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 382) auch das Bromid $\text{€}rBr_3$ gewinnen. Während des Erhitzens sublimirt sich ein Theil davon hinter der mit Kohle gemengten Oxydmasse, der andere Theil ist leicht von dem Rückstande in Gestalt metallglänzender schwarzer Krystallschuppen zu trennen. Dieselben sind olivengrün durchscheinend, zerrieben gelbgrün, ganz unlöslich in Wasser, leichter durch Alkalien zersetzbar als das Chlorid. In Wasserstoff geglüht reducirt sich das Bromid zu weissem Bromür, welches an der Luft sich rasch zu grünem Bromid oxydirt. In Luft geglüht verwandelt es sich in Oxyd.

Eine sehr kleine Menge Bromür veranlasst wie das Chlorür die Lösung einer grossen Menge Bromids. Das Chlorid wie das Bromid zerfliessen nach Bauck auf Zinn sehr schnell zu einer grünen Lösung.

Die Analyse des dargestellten Bromids gab die der Berechnung entsprechenden Zahlen, in 100 Th.:

		Berechnet.
Cr	18,87	18,20
Br	82,10	81,80

---

7) *Synthese der Essigsäure.*

So wie die Bildung der Propionsäure aus Natriumäthyl und Kohlensäure durch Wanklyn (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3.) *LIII*, 42) bewerkstelligt wurde, so gelang es ihm auch aus Natriummethyl auf dieselbe Art Essigsäure zu erzeugen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 234).

Wenn in eine Flüssigkeit, die aus Aether, Zinkmethyl und Natrium besteht, trocknes Kohlensäuregas geleitet

wird, so erstarrt dieselbe unter Wärmeentwickelung. Reibt man die Masse mit Quecksilber zusammen, um das überschüssige Natrium zu amalgamiren, und destillirt dann mit verdünnter Schwefelsäure, so geht Essigsäure über, nachweisbar an Geruch, Zusammensetzung des Silbersalzes und Umbildung in Kakodyl.

Dass der anwesende Aether nicht etwa Anlass zu der Bildung der Essigsäure giebt, lehrt der Gegenversuch mit der obigen Flüssigkeit, ohne vorher Kohlensäure zugeleitet zu haben.

---

8) *Weinsäure bildet sich aus Milchzucker.*

In der Mutterlauge, welche man von der Darstellung der Schleimsäure aus Milchzucker erhält, findet sich nach Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 256) Weinsäure. Denn wenn sie zur Hälfte mit Kali abgesättigt wird, gerinnt sie zu einer krystallinischen Masse, die Weinstein ohne Beimischung zuckersauren Kalis ist.

---

9) *Specifisches Gewicht der Mischungen von Aether, Wasser und Weingeist.*

Uebereinstimmend mit Boullay's Angabe über die Löslichkeit des Aethers in Wasser ($\frac{1}{14}$) fand Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 374) das spec. Gew. einer bei 12° gesättigten Lösung von Aether in Wasser = 0,983. Bei höherer Temperatur ist Aether weniger löslich.

Mischungen von Aether (von 0,729 spec. Gew.) und Weingeist (von 0,809 spec. Gew.) haben folgende spec. Gew.:

10	p.C.	Alkohol	0,737	spec.	Gew.
30	„	„	0,756	„	„
40	„	„	0,765	„	„
60	„	„	0,779	„	„
70	„	„	0,786	„	„
90	„	„	0,801	„	„

araus hat der Verf. mit Hülfe der Interpolations- *):

$$D = 0{,}729 + 0{,}000966\, p - 0{,}00000222\, p^2,$$

cher *D* das spec. Gew. und *p* den Procentgehalt be-, folgende Tabelle über den Gehalt an Alkohol),809) in einem Gemisch desselben mit Aether (von berechnet. Aus dem procentigen Gehalt an Aether t man das spec. Gew. *D*, wenn man nach der Inter-)nsformel rechnet.

$$D = 0{,}809 - 0{,}000733\, p - 0{,}00000111\, p^2.$$

Alkohol-procente.	Spec. Gew.
5	0,734
10	0,738
15	0,742
20	0,747
25	0,752
30	0,756
35	0,760
40	0,765
45	0,768
50	0,772
55	0,775
60	0,779
65	0,782
70	0,786
75	0,789
80	0,792
85	0,796
90	0,800
95	0,804

---

10) *Arsensäure und Alkohol.*

ie von Felix d'Arcet beschriebene Biäthylarsen- welche schon Gmelin mit argwöhnischem Auge ehen hat, konnte auch von H. Schiff (Ann. d. Chem. ırm. CXI, 370) auf keine der nachgenannten Arten

---

Man sehe dessen Abhandlung in den Ann. d. Chem. u. Pharm. 193.

gewonnen werden. Es wurde Arsensäure in 80 procentigem, auch in absolutem Alkohol gelöst oder im Alkoholdampf zerfliessen gelassen und bis 60—70° C. erhitzt, dann in gelinder Wärme abgedampft und der syrupsdicke Rückstand mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Dabei erhielt man nichts als arsensauren Baryt.

---

11) *Reactionen der Guajaktinctur.*

Die Blaufärbung dieser Tinctur durch Jodtinctur tritt nach Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 372) erst nach Zusatz von Wasser ein, und zwar auch bei Anwesenheit neutraler Salze, nicht aber bei gleichzeitiger Anwesenheit von etwas Säure.

Durch Eisenchlorid gebläute Guajaktinctur wird durch unterschwefligsaures Natron erst violett, dann farblos; sogleich farblos durch schweflige Säure, die mit Zink digerirt war, auch durch schweflige Säure, wiewohl langsamer.

Die geringste Menge salpetrige Säure bläut die Guajaktinctur, und man kann auf diese Art in Schwefelsäure jene Beimischung leicht erkennen, wenn man das durch Eisenfeile aus derselben entwickelte Gas in die Tinctur einleitet.

Die prächtige rothe Lösung des Guajakharzes in concentrirter Schwefelsäure wird durch Wasser violett gefällt, durch Weingeist zuerst violettblau, durch mehr Weingeist blaugrün gefärbt.

---

12) *Fibroin der Spinnenfäden* (*Sericin*).

Die Spinnenfäden verhalten sich nach J. Schlossberger (Ann. der Chem. u. Pharm. CX, 245) gegen Nickeloxydul-Ammoniak wie die Hauptsubstanz der Seidenfäden; sie lösen sich sogar noch schneller darin auf, so dass man nicht sehen kann, ob vorherige Aufquellung stattfindet.

Es ist daher das Fibroin des Badeschwamms chemisch ganz verschieden von der Substanz der Seide und de

Spinnengewebes, und der Verf. schlägt den Namen *Sericin* (von *serica* Seide) für die Materie der Gespinnste der Arthropoden vor.

---

13) *Ueber Oxalantin.*

Unter diesem Namen beschreibt H. Limpricht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 133) ein Zersetzungsproduct der Parabansäure, welches auf analoge Art wie das Alloxantin durch reducirende Wirkung entsteht.

Wenn Parabansäure mit verdünnter Salzsäure und Zink bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt wird, so entwickelt sich langsam Wasserstoff und es scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, welches die Zinkverbindung des Oxalantins gemengt mit oxalsaurem Zinkoxyd ist. Denn ein Theil der Parabansäure zerfällt bei dieser Einwirkung in Harnstoff und Oxalsäure.

Die Zinkverbindung des Oxalantins bildet mikroskopische Krystalle, die sich kaum in siedendem Wasser lösen und durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff unter anhaltendem Kochen sich zerlegen. Die filtrirte Flüssigkeit setzt Krusten von kleinen harten Krystallen des reinen Oxalantins ab. Dieselben lösen sich nur schwer in Wasser und kaum in Weingeist und Aether; ihre Lösung reagirt schwach sauer.

Das bei 100° getrocknete Oxalantin besteht aus $C_{12}H_4N_4O_{10} + 2\dot{H}$ und giebt die 2 Atome $\dot{H}$ nicht ohne Zersetzung bei höherer Temperatur ab.

				Berechnet.
C	31,2	30,8		31,3
H	2,7	2,6		2,6
N	—	—	24,6	24,3

Bei 150° beginnt es sich roth zu färben. Durch ziemlich concentrirte kochende Salpetersäure, so wie durch Bleisuperoxyd und Wasser oxydirt es sich nicht und aus Quecksilberoxyd und Silberoxyd werden die Metalle nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammoniak reducirt. In ätzenden und kohlensauren Alkalien und alkalischen

Erden löst sich das Oxalantin leicht, aber es scheint dabei in Oxalursäure überzugehen, wenigstens stimmte damit die Analyse des Ammoniak- und Barytsalzes überein. Diese Umwandlung würde sich so veranschaulichen:

$$C_{12}H_4N_4O_{10} + 4\dot{H} + 2O = 2.C_6H_4N_2O_8.$$

Die Entstehung des Oxalantins aus der Parabansäure ist einfach folgende: $2.C_6H_2N_2O_6 + 2H = C_{12}H_4N_4O_{10} + 2\dot{H}$.

---

14) *Dibromallylammonium und Quecksilberchlorid*

bilden ein Doppelsalz, welches nach M. Simpson (Philos. Mag. (4.) XVII. No. 113. p. 194) aus der Mischung von alkoholischen Lösungen des Dibromallylamins und überschüssigen Quecksilberchlorids als weisser voluminöser Niederschlag sich ausscheidet. Durch Waschen mit Wasser gereinigt und über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet besteht das Salz aus:

$$2HgCl + \left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right\}N \text{ oder } HgCl + \left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\\Hg\\H\end{matrix}\right\}NCl,$$

in 100 Th.:

					Berechnet.
C	14,12				13,68
H	2,10				1,72
Hg	—	38,70			38,02
Cl	—	—	14,36	13,63	13,50
Br	—	—	—	29,53	30,41
N	—	—	—	—	2,66

Die Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und zersetzt sich in kochendem zu einem purpurfarbigen Körper. Aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, krystallisirt sie in langen Nadeln. Auch in verdünnter Salpetersäure und Salzsäure löst sie sich und Kali fällt daraus einen weissen allmählich sich gelb färbenden Niederschlag.

X.

Ueber einige stickstoffhaltige Verbindungen.

Von

J. G. Gentele.

(Fortsetzung der Bemerkungen in Bd. LXXIV, p. 193 dieses Journals.)

Um die nachfolgenden Formeln für die Cyanamidsäuren verständlich zu machen, von denen einige ähnliche schon in den oben angeführten Bemerkungen mitgetheilt worden sind, führe ich nur die Analogie folgender Verbindungen auf Es sind sämmtliche einander ähnliche Amidverbindungen, deren Säuren ihr 1 Atom HO behalten haben, was dann durch 1 Atom MO vertretbar ist.

1) HAd, SO_3, HO schwefelsaures Ammoniak.
2) HAd, SO_3, CuO schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.
3) $HAd, 2(SO_3, HO)$ saures schwefelsaures Ammoniak.
4) $CyAd, CyO, HO$ Ammelid.
5) $CyAd, 3(CyO, HO)$ Mellonsäure.
6) CAd, CO_2 Oxamid.
7) $CAd, CO_2 + (CO_2 + CO)HO$ Oxaminsäure oder oxalsaures Oxamid.

Hierbei ist anzumerken, dass die mit dem Amid verbundene HO haltige Säure ihr HO nicht gegen HAd austauscht, wie bei Ammelid, sondern nur gegen MO. Ist aber das Amid schon mit einer Säure verbunden und mit noch 1 Atom wasserhaltiger Säure, so giebt diese Amidsäure ein Ammoniaksalz. So in der *Oxaminsäure* siehe oben. Ist das Amid mit 2 Atomen einer wasserhaltigen Säure verbunden, so giebt sie ein Ammoniaksalz; das eine Atom der Säure bleibt mit dem Amid und 1 Atom Säure verbunden, das andere nimmt 1 Atom HAd auf. So giebt Oxalursäure, $CyAd2(CO_2 + CO)2HO$, nur eine Verbindung mit Ammoniak, $CyAd, (CO_2 + CO)HO + CO_2 + COHO, HAd$, aber sie kann Verbindungen mit 2 At. MO geben und mit

1 At. MO und 1 At. HAd, nämlich CyAd, (CO_2 + COMO + (CO_2 + CO, MO; CyAd(CO_2 + CO)MO + (CO_2 + CO, HO, HAd.

Ist mit dem Amide eine Säure verbunden, welche gegen andere Basen grosse Affinitäten zeigt, wie in HAd, SO_3, HO, so kann das der Säure zugehörige Atom HO nicht durch die starken Basen, sondern nur durch schwächere als das Amid selbst vertreten werden, so z. B. in $HAdSO_3HO$nicht durch KO, CaO etc. wohl aber durch CuO, denn starke Basen scheiden die Amidverbindung selbst ab. Dasselbe tritt in der Wärme bei schwachen Basen ein, wenn die Amidverbindung flüchtig ist, also Affinität der schwachen Basis und Elasticität der Amidverbindung die Affinität der letztern zur Säure überwinden.

5. Ueber die Zusammensetzung der Harnsäure und ihre Derivate.

Vorausgesetzt, dass man der *Oxalsäure* mit gleichem Rechte wie jeder anderen, die Formel (CO_2 + CO)HO geben kann, so giebt die dieser Schreibart zu Grunde liegende Ansicht eine Vorstellung über die theoretische Zusammensetzung der Harnsäure und die ihrer Derivate, welche ich glaube der *öffentlichen Prüfung anheimstellen zu müssen.* Wenn nämlich durch die Zersetzungen folgender Cyanverbindungen a) die nebenbei angeführten Säuren + 1 Atom Ammoniak entstehen, so möchte zuvörderst die folgende Schreibart dieser Säuren selbst nicht ungereimt sein. Man hat:

a) CyO + 4HO = CO_2 + CO_2, HO Kohlensäure + HAd.
CyH + 4HO = (CO_2 + CO, H) + HO Ameisensäure + HAd.
Cy, C_2H_3 + 4HO = (CO_2 + CO, C_2H_3) + HO Essigsäure + HAd.
Cy + 4HO = (CO_2 + CO —) + KO Oxalsäure + HAd.

In der Oxalsäure findet man den übrigen Säuren gegenüber ein Loch, weswegen anzunehmen wäre, dass das Atom O des zweiten Gliedes 2 Volumen ausfüllt, und daher nicht CO oder Kohlenoxyd ist. Wendet man aber dieselbe Schreibart auch auf die Mesoxalsäure an, so hat man für sie (CO_2 + 2CO)HO, und nun werden die folgen-

n Formeln für die *Harnsäure* und *ihre Derivate* verständh, auch ihr Zusammenhang übersichtlich sein.

Auch die Oxalsäure führe ich nochmals mit auf. Man .t folgendende Producte aus der Harnsäure:

A. Einfache Säuren.

1) $(CO_2 + CO)HO$ Oxalsäure.

2) $(CO_2 + CCy)HO$ kommt in den nachfolgenden Cyanamidverbindungen vor.

3) $(CO_2 + 2CO)HO$ Mesoxalsäure.

4) $(CO_2 + CO, CCy)HO$ kommt in den folgenden Cyanamidverbindungen vor.

5) $(CO_2 + 2CCy)HO$ unbekannt.

B. Cyanamidoxalsäuren.

a) *Wasserfreie Verbindungen, die sich den Anhydriden der cht stickstoffhaltigen Säuren ähnlich verhalten. In Alkalien gest, werden sie durch andere stärkere Säuren in wasserhaltigem ustande abgeschieden.*

Allantoin 1) $CyAd(CO_2 + CO)$ giebt Hydantoinsäure.
Parabansäure 2) $CyAd, 2(CO_2 + CO)$ giebt Oxalursäure.
3) $2CyAd, (CO_2 + CO)$ unbekannt.

Die entsprechenden Cyanamidverbindungen der Säure $(CO_2$ $Cy)$ *sind bis jetzt unbekannt.*

b) *Von den Basen abgeschiedene wasserhaltige Cyanamidäuren:*

1) $CyAd, (CO_2 + CO)HO$ Hydantoinsäure.
2) $CyAd, 2(CO_2 + CO)2HO$ Oxalursäure.
3) $2CyAd, (CO_2 + CO)HO$ unbekannt.
1) $CyAd, (CO_2 + CCy)$ HO unbekannt.
2) $CyAd, 2(CO_2 + CCy)2HO$ Harnsäure.
3) $2CyAd, (CO_2 + CCy)HO$ unbekannt.

C. Cyanamidmesoxalsäuren.

a) *Wasserfreie Verbindungen, die sich verhalten wie a nter B:*

1) $CyAd, (CO_2 + 2CO)$ in der Thionursäure mit einer andern Amidverbindung.

2) $CyAd, 2(CO_2 + 2CO)$ Alloxan.

3) $2CyAd, (CO_2 + 2CO)$ für sich unbekannt.

Die entsprechenden Cyanamidverbindungen der Säuren (CO_2 + CO, CCy) und (CO_2 + 2CCy) sind unbekannt.

b) *Wasserhaltige, wie sie von Basen abgeschieden werden:*

1) CyAd, (CO_2 + 2CO)HO Ueberharnsäure.?

2) CyAd, 2(CO_2 + 2CO)2HO Alloxansäure.

3) 2CyAd, (CO_2 + 2CO)HO Mykomelinsäure.

Die wasserhaltigen Cyanamidverbindungen der Säuren (CO_2 + CO, CCy) und (CO_2 + 2CCy), welche vielleicht existiren, sind unbekannt.

D. Amide der Oxalsäure und Mesoxalsäure.

1) (CAd + CO_2) Oxamid.

2) (CAd + CO_2) + (CO_2 + CO)HO Oxaminsäure, oxalsaures Oxamid.

3) (CO_2 + CO, CAd) Mesoxamid.

4) (CO_2 + 2CAd) Mesoxibiamid.

5) (CO_2 + CAd, CCy) Amid der Säure (CO_2 + CO, CCy)HO.

Von der Säure (CO_2 + 2CCy)HO kann es kein Amid geben.

6) (CO_2 + CO, CAd) + (CO_2 + 2CO)HO Mesoxaminsäure unbekannt.

7) CO_2 + 2CAd + (CO_2 + 2CO)HO Mesoxaminsäure unbekannt.

8) (CO_2 + 2CAd)2(CO_2 + 2CO)2HO unbekannt.

9) (CO_2 + CO, CAd) + (CO_2 + CO, CCy)HO Dialursäure.

10) (CO_2 + 2CAd) + (CO_2 + CO, CCy)HO Uramil.

11) Uramilsäure; Verbindung beider vorhergehenden.

Die folgenden Verbindungen gehören jedenfalls hierher, enthalten aber Oxamid.

12) (CO_2 + CAd) + (CO_2 + CCy)HO Leukotursäure, Oxamidverbindung.

13) (CO_2 + CAd) + (CO_2 + CCy)HO + (CO_2 + CAd)NO_5,HO Nitrohydurilsäure. Verbindung der Säure (CO_2 + CCy)HO mit Oxamid, mit salpetersaurem Oxamid.

14) (CO_2 + CAd) + (CO_2 + CCy)HO + (CO_2 + CAd) + NO_5, HO Dilitursäure.

Ferner:

15) (CO_2 + 2CAd) + (CO_2 + CO)HO Uroxansäure.

16) (CO_2 + 2CAd) + (CO_2 + 2CCy) Xanthoxyd.

17) $CyAd, 2(CO_2 + COCCy)2HO$ Allitursäure.
18) $3CyAd, 2(CO_2 + 2CCy)$ Guanin.
19) $CyAd(CO_2 + 2CO) + (CO_2 + CO, CAd)2(SO_2HO)$ Thionursäure, d. h. einfach-mesoxalsaures Cyanamid mit schwefligsaurem Mesoxamid.
20) $CyAd, 2(CO_2 + 2CO) + (CO_2 + CO, CAd) + (CO_2 + CO, CCy)$ Alloxantin. Zweifach-mesoxalsaures Cyanamid + Mesoxamid mit der Säure $(CO_2 + CO, CCy)$.
21) $CyAd, (2CO_2 + 2CO) + CO_2 + 2CAd + CO_2 + CAdCCy$; sogenanntes purpursaures Ammoniak. Alloxantin, in welchem CO in CAd übergegangen ist.
22) $(CO_2 + 2CAd + CO_2 + 2CO) + (CO_2 + CAd, CCy) + (CO_2 + COCCy)HO$ Murexan, d. h. alloxansaures Mesoxamid + Amid $CO_2 + CAdCCy$ + der Säure dieses Amids.

Die Existenz einer ganzen Reihe von Amidsäuren lässt sich noch voraussehen, aber die übrigen bekannten schon erhaltenen, die Leukotursäure, Lantanursäure u. s. w., lassen sich noch nicht beurtheilen, da ihre Zersetzungen zu wenig studirt sind.

Betrachtet man die von mir aufgestellten Formeln, *so wird allerdings ihnen der gewöhnliche Vorwurf nicht entgehen, dass sie sehr complicirt seien.* Diess ist freilich nicht der Fall mit den folgenden, die ich aus Gmelin's Handbuche entnehmen will:

$C_4H_2O_2, O_6$ Oxalsäure,
C_4AdO_2, O_2 Oxamid,
C_4Ad, H, O_2, O_4 Oxaminsäure,
C_6NAdO_4, O_2 Parabansäure,
$C_6Ad_2O_4, O_4$ Oxalursäure,
$C_8N_2Ad_2H_2O_4, O_2$ Allantoin,
$C_{10}N_4H_4, O_6$ Harnsäure,
C_8NAd, H_2, O_6, O_2 Alloxan,
$C_8NAdH_2O_4, O_6$ Alloxansäure u. s. w.

aber ich frage, ist wohl jemand im Stande, aus diesen Formeln auf den Zusammenhang aller dieser Verbindungen zu schliessen? Ich glaube weder dieser lässt sich erkennen, noch können die näheren Bestandtheile, die man als Zersetzungsproducte erhält, aus ihnen abgeleitet wer-

den. Ich glaube, wir sind noch weit davon entfernt, nach Art der Kerntheorie die Lagerung der einzelnen Atome in chemischen Verbindungen beurtheilen zu können; es möchte daher räthlicher sein, an solchen Formeln festzuhalten, welche zuvörderst die näheren Bestandtheile angeben, welche man aus den Verbindungen, auf die sie sich beziehen, erhalten kann. Dieses scheint mir nun in den von mir aufgestellten Formeln sehr genügend der Fall zu sein, wie ich sogleich zeigen werde. Dadurch wird auch einigermaassen das Dunkel über die Zusammensetzung dieser Verbindungen beseitigt werden.

Man hat 1) für *Parabansäure.* Formel der Kerntheorie: C_6NAdO_4, O_2, meine Formel: $CyAd, 2(CO_2 + CO)$. Sie giebt mit allen Basen und mit HAd oxalursaure Verbindungen, $CyAd, CO_2 + CO + CO_2 + CO, MO$, oder $CyAd2(CO_2 + CO)2MO$.

2) Für *Oxalursäure.* Formel der Kerntheorie: $C_6Ad_2O_4, O_4$, meine Formel: $CyAd, 2(CO_2 + CO)2HO$. Beide HO-Atome können durch MO, aber nur 1 Atom Oxalursäure mit HAd verbunden werden; das andere ist mit CyAd ebenso verbunden.

Sie zerfällt durchs Kochen in oxalsauren Harnstoff, nämlich $CyAd + 2HO$ und $(CO_2 + CAd)_2$ = Harnstoff, mit welchem sich die Oxalsäure verbindet.

3) Für *Allantoïn.* Formel der Kerntheorie: $C_8N_2Ad_2O_4, O_2$, meine Formel: $CyAd. (CO_2 + CO)$. *Einfach-oxalsaures Cyanamid.* Giebt bei der trocknen Destillation blausaures und kohlensaures Ammoniak. Giebt mit Vitriolöl erwärmt CO_2, CO und schwefelsaures Ammoniak oder dieselben Producte wie Oxalsäure und Harnstoff. Giebt mit Salpetersäure salpetersauren Harnstoff von CyAd wie vorhin (und Allantursäure), deren Zusammensetzung nicht genau bekannt ist. Löst sich in Kali zu *hydantoïnsaurem Kali,* $CyAd, (CO_2 + CO)KO$.

4) Für *Harnsäure.* Formel der Kerntheorie: C_{10}, N_4H_4, O_6, meine Formel: $CyAd, 2(CO_2 + CCy)2HO$.

Ist die der Oxalursäure analoge Säure, worin statt $(CO_2 + CO)$ *der Atomencomplex* $(CO_2 + CCy)$.

Angaben von Liebig und Wöhler:

1) Sie schwillt in feuchtem Zustande bei Mittelwärme n Chlorgas auf, entwickelt CO_2, CyO, HO und lässt einen Rückstand, der HAd, HCl und viel Oxalsäure hält. Man hat aus CyAd + 2HO = CyO, HO, HAd; aus $2(CO_2 + CCy) + 2O + 3HO = 2(CO_2 + CO)2HO; + CyO, HO$; die bemerkte CO_2 ist durch Einwirkung von Cl auf Oxalsäure entstanden.

2) Kalte concentrirte NO_5 entwickelt CO_2, NO_3 und giebt Alloxan und Harnstoff. Aus $CyAd2(CO_2 + CCy)2HO$ wird zur Bildung des Alloxans blos verwendet CyAd, 2CCy und $CyAd, 2CCy + NO_5 + 6HO =$

$$CyAd, 2(CO_2 2CO)NO_3 + 2HAd,$$

während die $2CO_2$ entwickelt werden. Der Harnstoff entsteht neben zersetzt werdender Oxalsäure durch Zersetzung nebenbei gebildeter Parabansäure, siehe diese.

3) Beim Kochen mit starker NO_5 entsteht kein Alloxan, sondern blos Parabansäure; diese entsteht sofort aus dem Alloxan, siehe dieses.

4) Beim Erhitzen mit Bleihyperoxyd und Wasser entsteht Allantoin, Harnstoff, Oxalsäure und CO_2. Entstehung des Allantoins aus Alloxan.

5) Für *Alloxan*. Formel der Kerntheorie: $C_8NAdH_2O_6, O_2$, meine Formel: $CyAd, 2(CO_2 + 2CO)$ zweifach-mesoxalsaures Cyanamid.

Angaben von Liebig und Wöhler:

1) Erhitzte verdünnte NO_5 verwandelt es in Parabansäure.

$$CyAd, 2(CO_2 + 2CO) + 2O =$$
$$CyAd, 2(CO_2 + CO) + 2CO_2.$$

2) Bei weiterem Erhitzen mit NO_5 entsteht salpetersaurer Harnstoff und CO_2. $CyAd2(CO_2 + 2CO) + 2NO_5 = CyAd, 6CO_2, NO + NO_5$ und $CyAd, 3HO + NO_5 = (CO_2 + CAd_2 = NO_5HO)$ = salpetersaurem Harnstoff.

3) Das Alloxan löst sich in verdünnter HCl, SO_3 unter Aufbrausen, die von CO_2 herrührt, und unter Bildung von Alloxantin und Parabansäure. Durchs Kochen mit HO entstehen die beiden letzten Producte nach folgender Gleichung:

$$3[CyAd2(CO_2 + 2CO)]$$
$$= \underbrace{CyAd2(CO_2+2CO) + (CO_2+CO, CAd) + (CO_2 + CO, CCy)}_{\text{Alloxantin.}} +$$
$$+ \underset{\text{Parabansäure.}}{(CyAd, (2CO_2 + CO)} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{2CO_2}.$$

Durch die Einwirkung der Säuren auf die Parabansäure entstehen dann Harnstoff und Oxalsäure, und ihre Zersetzungsproducte CO_2 und HAd wie oben.

4) Die Lösung von SnCl, Zn und wässrige HCl, ebenso HS verwandeln es durch Disposition von H, bei HS unter Fällung von Schwefel in Alloxantin und Dialursäure.

$$2(CyAd, 2(CO_2 + 2CO))2H =$$
$$CyAd2(CO_2 + 2CO) + (CO_2 + CAd, CO) + (CO_2 + CO, CCy)$$
$$= \text{Alloxantin} + 2HO.$$

Die Bildung der Dialursäure erfolgt aus dem Alloxantin, wenn H auf dieses weiter einwirkt.

5) Beim Erwärmen mit PbO_2 und HO zerfällt es in PbO, CO_2, CO_2 und Harnstoff. Durch PbO_2 wird erst (CO_2 + 2CO) in CO_2 zersetzt, das freiwerdende CyAd zerfällt mit 2HO in $CO_2 + CAd_2$, d. h. Harnstoff.

6) Wird das Alloxan allmählich in eine kochende Lösung von Bleizucker getröpfelt, so entsteht erst ein flockiger Niederschlag, der sich dann zu krystallinischem mesoxalsauren Bleioxyd zusammenzieht. Hierdurch ist das mesoxalsaure Cyanamid in mesoxalsaures Bleioxyd und Cyanamid zerlegt worden, welches letztere mit 2 At. HO in Harnstoff zerfällt.

$$CyAd2(CO_2 + 2CO) + 2PbO =$$
$$2 \times (CO_2 + 2CO)PbO; + CyAd; \text{u.} CyAd + 2HO = CAd_2 + CO_2.$$

7) Wird Alloxan in wässrigem Ammoniak gelöst, so ist die Lösung kaum geröthet. Sie färbt sich aber bei gelindem Erhitzen gelb und erstarrt beim Erkalten oder Verdunsten zu einer gelblich gefärbten Gallerte von mykomelinsaurem Ammoniak. In der Flüssigkeit ist alloxansaures und mesoxalsaures Ammoniak.

Alloxansäure bildet sich zuerst, siehe Alloxansäure. Diese wird durch den Ueberschuss von Ammoniak in mesoxalsaures und mykomelinsaures Ammoniak zersetzt nach folgender Gleichung:

$$2 \times CyAd + 2(CO_2 + 2CO) + 4HO + 4HAd =$$
$$2CyAd, (CO_2 + 2CO)HO, HAd; + 3 \times (CO_2 + 2CO)HO, HAd.$$

Mykomelinsaures Ammoniak. Mesoxalsaures Ammoniak.

Bei nicht hinreichendem Ammoniak bleibt alloxansaures Ammoniak unzersetzt. Hiermit ist auch die Zusammensetzung der Mykomelinsäure gegeben, welche von Liebig und Wöhler $= C_8N_4H_5O_5$, nach der Kerntheorie $C_8N_4H_4O_4$ sein sollte. Das von Liebig dargestellte mykomelinsaure Silberoxyd entspricht keiner dieser Formeln für die Säure Er fand darin 44,39 p.C. Ag, meine Formel erfordert 43,2 p.C. Es scheint ganz sicher zu sein, dass die untersuchte Mykomelinsäure noch etwas Alloxansäure, und die Silberverbindung etwas, aber im Verhältniss viel weniger alloxansaures Silberoxyd enthielt. Wirken statt des Ammoniaks andere Basen ein, so entstehen erst ebenfalls alloxansaure Verbindungen, die bei Ueberschuss der Basen in mesoxalsaure Basen übergehen; sie entziehen auch der Mykomelinsäure $2CyAd, (CO_2 + 2CO)HO$ die Mesoxalsäure, wo dann CyAd abgeschieden wird, das dann je nach der Beschaffenheit der Basis in Harnstoff, oder wie bei Baryt mit Wasser, wie der Harnstoff selbst, in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

8) Das wässrige Alloxan färbt die Eisenoxydulsalze tief dunkelblau, anfangs ohne einen Niederschlag, der aber bei Zusatz von Kali sogleich, ohne diesen später eintritt. Hierbei möchte eine Cyaneisenverbindung und mesoxalsaures Kali entstehen.

Aus $CyAd + 4FeO + KO, HO$ kann entstehen
$KCy, HAd, 2(Fe_2O_3)$

und aus ersterem mit FeO, SO_3, HAd, KCy Cyaneisenkalium u. s. w. Diese Sache verdient einer nähern Prüfung; sie bewiese evident die Präexistenz von Cy in diesen Verbindungen.

6) Für *Alloxansäure*. Formel der Kerntheorie: $C_8NAdH_2O_4, O_6$, meine Formel: $CyAd, (2CO_2 + 2CO)2HO$.

Die Zersetzung mit Ammoniak in mykomelinsaures und mesoxalsaures Ammmoniak wurde unter Alloxan sub 7 angeführt.

Stärkere Basen im Ueberschuss zersetzen sie in mesoxalsaure Verbindung unter Abscheidung des Cyanamids CyAd, $2(CO_2 + 2CO)2HO$ = CyAd; $2 \times (CO_2 + 2CO)HO$.

Das CyAd zersetzt sich je nach Beschaffenheit der vorhandenen Basis weiter, entweder mit 2 Atom HO in $CO_2 + CAd_2$ = Harnstoff, oder mit 2HO in CyO, HO und HAd, und erstere weiter in Kohlensäüre und Ammoniak; so wirkt der Baryt.

7) Für *Mykomelinsäure.* Formel, vorgeschlagen von Gmelin: $C_8N_4H_4$, O_4. Siehe Anmerkung sub Alloxan sub 7.

Die in Kalilauge gelöste Säure zersetzt sich beim Kochen mit Kali unter Ammoniakentwickelung. Es bleibt wohl mesoxalsaures Kali, während 2CyAd in CO_2 und HAd zerfällt.

8) Für *Alloxantin.* Formel d. Kerntheorie: $C_{16}N_2Ad_2O_{12}, O_2$, meine Formel: $CyAd\,2(CO_2 + 2CO) + (CO_2 + CO, CAd) + (CO_2 + CO, CCy)$. Doppelverbindung von mesoxalsaurem Cyanamid, mit der Säure $(CO_2 + CO, CCy)$ verbundenem Amid $(CO_2 + CO, CAd)$.

Die Gleichung für seine Entstehung durch Einwirkung von Reagentien, welche H disponiren, und neben Bildung von Parabansäure durch Kochen mit HO ist bei Alloxan angegeben.

Es entsteht ferner beim Kochen von Uramil mit verdünnter SO_3 oder HCl

$2[(CO_2 + 2CAd) + (CO_2, + CO, CCy)HO] + 2HO =$
$CyAd, 2(CO_2 + 2CO) + (CO_2 + COCAd) + (CO_2 + COCCy); +$
$2(HAd, HCl)$,

weiter beim Erhitzen von thionursaurem Ammoniak, wo erst Uramil und aus diesem das Alloxantin entsteht.

Ebenso geht die Dialursäure $(CO_2 + CO, CAd) + (CO_2 + CO, CCy)HO$ durch Oxydation an der Luft in Alloxantin über.

$2[(CO_2 + CO, CAd) + (CO_2 + CO, CCy)HO] =$
$CyAd, 2(CO_2 + 2CO) + (CO_2 + CO, CAd) + (CO_2 + CO, CCy)$.

Angaben von Liebig und Wöhler:

1) Oxydirende Körper verwandeln es wieder in Alloxan. Bei vorhandener Basis in alloxansaure Verbindung.

Auf erstere Art wirken Chlor unter geringem Aufbrausen durch anderweitige Zersetzung, wenig NO_5; SeO_2 unter Fällung von Se.

Auf die zweite Art wirken HgO unter Bildung von alloxansaurem Hg_2O; AgO unter Reduction von Silber und Bildung von alloxansaurem AgO. Hierbei geht das Glied $CO_2 + CO, CAd) + (CO_2 + CO, CCy)$, was mit dem Alloxan im Alloxantin verbunden ist, mit 2O ebenfalls in Alloxan $CyAd3(CO_2 + 2CO)$ über, das sich mit der Base zu alloxansaurer Verbindung vereinigt.

PbO_2 erzeugt damit dieselben Producte wie mit Alloxan.

2) Wirken Basen in sehr verdünntem Zustande ein, wie Barytwasser, so scheint eine purpursaure Verbindung zu entstehen. Aber beim Erwärmen damit entsteht, wie bei Baryt, der erst einen dicken weissen Niederschlag hervorbringt alloxansaure und dialursaure Basis.

Das im Alloxantin enthaltene Alloxan geht in Alloxansäure über und $(CO_2 + CO, CAd) + (CO_2 + COCy) +$ BaO, HO in dialursauren Baryt.

3) Wird die von aller Luft befreite Lösung des Alloxantins in HO mit Salmiak oder einem andern Ammoniaksalze vermischt, so entsteht ein purpurrothes Gemisch; dieses wird bald blasser und giebt dann farblose Schuppen von Uramil. In der Lösung bleibt Alloxan und die Säure des Ammoniaksalzes.

Die Zersetzung erstreckt sich hier nur auf das Glied $(CO_2 + CO, CAd) + (CO_2 + CO, CCy)$, welches z. B. mit HCl, HAd in $(CO_2 + 2CAd) + (CO_2 + CO, CCy)HO; + HCl$ übergeht, während das Alloxan frei wird.

4) Ueber die Bildung von purpursaurem Ammoniak später.

5) Die Lösung mit Ammoniak öfters verdampft lässt blos oxalursaures Ammoniak.

$$CyAd + 2(CO_2 + 2CO) + (CO_2 + CO, CAd) + (CO_2 + CO, CCy) + 4O + 4HO$$
$$= 2(CyAd, 2(CO_2 + CO)2HO + 4CO_2.$$

6) Die wässrige Lösung der Luft ausgesetzt scheint in Alloxansäure überzugehen. Oxydation wie sub 1.

9) Für *Dialursäure.* Formel d. Kerntheorie: $C_8NAdH_2O_4,O_4$, meine Formel: $(CO_2, CO, CAd) + (CO_2 + CO, CCy)HO$. Sie ist eine Aminsäure.

Entstehung des dialursauren Baryt aus Alloxantin; s. bei diesem sub 2.

Das Alloxantin geht ganz in Dialursäure über durch Einwirkung von HS nach folgender Gleichung:

$$CyAd2(CO_2 + 2CO) + (CO_2 + CO, CAd) + CO_2 + CO, CCy + 2HS$$
$$= 2[(CO_2 + CO, CAd) + (CO_2 + CO, CCy)HO] + 2S + HO.$$

Gregory's Analyse der Säure entspricht 1 At. HO mehr, auch das Ammoniaksalz von Liebig und Wöhler; diese möchten 1 Atom Krystallwasser enthalten haben.

Die Dialursäure verwandelt sich durch Oxydation wieder in Alloxantin.

Die Dialursäure giebt mit Alloxan Krystalle von Alloxantin. Diess bestätigt die Zusammensetzung des letzteren, wie sie oben gegeben ist.

10) Für das *Uramil.* Formel der Kerntheorie: $C_8NAd_2HO_4, O_2$, meine Formel: $(CO_2 + 2CAd) + (CO_2 + COCCy)HO$.

Nach dieser Formel ist es eine Amidsäure.

Eine Bildungsweise aus dem Alloxantin, bei Alloxantin sub 3; die andere bei Thionursäure.

Salpetersäure entwickelt mit dem Uramil NO, frei von CO_2, und giebt eine Lösung, welche mit HAd purpurroth wird und nach dem Abdampfen Alloxan und salpetersaures Ammoniak lässt.

$$(CO_2 + 2CAd) + (CO_2 + CO, CCy)HO + 2NO_5 =$$
$$(CO_2 + 2CO) + (CO_2 + 2CO)CyAd) + NO_2 + HAd, NO_5$$
$$= CyAd2(CO_2 + 2CO).$$

Metalloxyde, welche ihren O leicht abgeben, wirken wie NO_5. Es entsteht erst eine purpurfarbige Flüssigkeit, bei Ueberschuss von Basis entfärbt sie sich und es bleibt alloxansaure Basis $CyAd2(CO_2 + 2CO)2MO$.

Schwefelsäure mit demselben abgedampft, verwandelt es in Uramilsäure, wobei 2 Atom Uramil in eine Verbindung von 1 Atom Uramil mit 1 Atom Dialursäure zerfallen, um die Uramilsäure zu geben.

$2[(CO_2 + 2CAd) + (CO_2 + COCCy)HO] + SO_3, HO, HO =$
$(CO_2 + 2CAd) + (CO_2 + CO, CCy)HO +$
$+ CO_2 + CO, CAd) + (CO_2 + CO, CCy)HO; + HAd, HO, SO_3.$

11) Für die *Uramilsäure.* Formel der Kerntheorie: $C_{16}N_2Ad_2H_3O_8, O_6$, meine Formel:

$$(CO_2 + 2CAd) + (CO_2 + CO, CCy)HO +$$
$$(CO_2 + CO, CAd) + (CO_2 + CO, CCy)HO.$$

Entstehung sub 10, soeben unter Zersetzung des Uramils.

Durch anhaltendes Kochen mit Säuren scheint sie ganz in Dialursäure überzugehen, welche schon den einen Theil ausmacht.

Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie bei Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, der 63,9—64,4 Silber enthält. Liebig und Wöhler: Diese Verbindung ist wohl zugleich ein Zersetzungsproduct, wenn man nach dem Verhalten der leicht reducirbaren Metalloxyde zu Uramil und Alloxantin schliessen will. Sie ist wahrscheinlich $3AgAd(2CO_2 + 2CO) + 2(CO_2 + CO, CCy)2AgO$, welcher Verbindung ein Silbergehalt von 64,28 p.C. entspricht.

12) Für die *Thionursäure.* Formel der Kerntheorie: $C_8NAd_2HO_4, O_4 + 2SO_2$, meine Formel: $CyAd, (CO_2 + 2CO) + (CO_2 + CO, CAd)2(SO_2, HO)$. Einfach-mesoxalsaures Cyanamid + zweifach-schwefligsaurem Mesoxamid.

Man leitet zu einer kalt gemachten gesättigten Lösung von Alloxan SO_2 bis sie den Geruch nach letzterer behält, und übersättigt nun mit HAd, wo man die Ammoniakverbindung erhält.

$CyAd, (2CO_2 + 2CO) + 2HAd + 2(SO_2HO) =$
$CyAd, (CO_2 + 2CO) + (CO_2 + CO, CAd)SO_2, HO + SO_2HO, HAd.$

Säuren scheiden durch Erhitzung des HAd die Thionursäure ab.

Sie trübt sich beim Kochen und zerfällt in SO_3 und Uramil.

$$CyAd, (CO_2 + 2CO) + (CO_2 + CO, CAd)2(SO_2, HO) =$$
$$(CO_2 + 2CAd) + (CO_2 + CO, CCy)HO; + 2(SO_3, HO).$$

Die Säure nimmt 2 At. MO auf, welche HO ersetzen, aber nur 1 At. HAd, weil das eine Atom SO_2, HO mit dem Mesoxamid verbunden ist.

Die Verhältnisse des Murexans und der purpursauren Verbindungen werde ich nach diesen Formeln später besonders aufführen.

6. Bemerkungen über die Zusammensetzung der Cyanursäure.

Bekanntlich entsteht aus folgenden Verbindungen unter gewissen Verhältnissen Cyanursäure;

CyO, HO Cyansäure.
2 CyAd, CyO, HO Ammelin.
2 CyAd, HCl Chlorcyanamid.
CyAd, $2CS_2 + CyS$, HS Pseudoschwefelcyan.
CyAd, 2(CyS, HS) Hydrothiomellonsäure.
CyAd, $2(CO_2 + C\,Cy)\,2HO$ Harnsäure.

Ich gebe ihr die Formel CyAd $2CO_2 + CyO, HO$, entsprechend dem Pseudoschwefelcyan, wornach sie cyansaures Cyamelid ist.

Die Gleichungen für ihre Entstehung aus obigen Verbindungen sind leicht zu machen. Es ist nur zu untersuchen, ob solche Verbindungsweisen wahrscheinlich sind. Nach meiner Ansicht sind die folgenden damit vollkommen vergleichbar.

$(CAd + CO_2) + (CO_2 + CO)$ Oxaminsäure.
$(CAd_2 + CO_2)NO_5, HO$ salpetersaurer Harnstoff.
$(CAd_2 + CO_2)NO_5, AgO$.
$CAd_2 + CO_2 + 2(NO_5AgO.)$

Aber nach dieser meiner Schreibart ist die Cyanursäure nur einbasisch, während Wöhler sie für zweibasisch Liebig für dreibasisch hält.

Der Umstand, dass cyanursaures Kali, CyAd$2CO_2$, CyO, KO mit Kali gemischt, das Kali nicht bindet, scheint darauf hinzudeuten, dass dieselbe nur *einbasisch sei.* Nun stellten Liebig und Wöhler durch Einwirkung von weingeistigem Kali auf wässrige Cyanursäure doch eine Verbindung von dem Atomencomplexe C_6N_3H, K_2O_6 dar, welche aber beim Mischen oder Behandeln mit Wasser wieder in CyAd$2CO_2$, CyO, KO und freies Kali oder in einfach cyanursaures Kali und freies Kali zerfällt, eine Erscheinung, welche aber keiner 2 oder 3 basischen Säure entspricht. Ebenso wurden andere ähnliche Verbindungen mit Metall-

oxyden, namentlich mit den leichter reducirbaren erhalten wobei Ammoniak mit einwirkte, und mit Silberoxyd wurde sogar eine Verbindung erhalten, die so gut als keinen Wasserstoff mehr enthielt, daher die Säure von Liebig als 3 basisch angesehen wurde.

Die Bildungsweise des Kalisalzes, und der Umstand, dass cyansaures Kali mit HCl in cyanursaures Kali übergeht, also 3(CyO, KO)+2HCl in CyAd, $2CO_2$, CyO, KO+2KCl, lässt darauf schliessen, dass die Verbindungen $C_6N_3HM_2O_6$ keine cyanursauren Verbindungen mehr sind, sondern 2(CyOMO) + CyO, HO, d. h. saure cyansaure Verbindungen. Das im Alkohol entstandene Kalisalz 2(CyOKO)+CyOHO muss nun in HO ebenso in cyanursaures Kali + KO übergehen wie das saure cyansaure Kali, das entsteht, wenn man zu cyansaurem Kali Salzsäure fügt. Die übrigen Verbindungen dagegen von der Formel 2(CyO,MO)+CyO,HO sind haltbarer, weil ihre Basis zum Wasser nur geringe Affinität hat.

Es ist nun nur die Frage, kann das Glied CyAd$2CO_2$ der Cyanursäure auf nassem Wege in 2(CyO, HO) übergehen?

Bekanntlich geht der Harnstoff $CO_2 + CAd_2$ mit salpetersaurem Silberoxyde eingedampft in salpetersaures Ammoniak und cyansaures Silberoxyd über. Man hat hier

$CO_2 + CAd_2 + NO_5, AgO + O =$
$CyO, AgO + HAd, HONO_5$; und bei Cyanursäure
$CyAd, 2CO_2 + CyO, HO + 2KO$
$= 2(CyO, KO) + CyO, HO$ *).

*) Ueber CyAd $2CO_2$, d. h. Cyamelid liest man in Gmelin's Handbuch: Es löst sich ziemlich leicht und ohne Entwicklung von Ammoniak in Kalilauge, und die Lösung liefert beim Abdampfen, wobei sich *kohlensaures* Ammoniak entwickelt, (ein Beweis dass sich auch cyansaures Kali gebildet hat) cyanursaures Kali. Es war also zu wenig KO genommen worden, um CyO,KO hervorbringen zu können, denn sonst könnte sich nicht „kohlensaures" sondern nur Ammoniak entwickeln Das aus 2(CyO,KO)+CyOHO bestehende Product ging wegen des Ueberschusses von CyO,HO deswegen in CyAd,$2CO_2$+CyO,HO d. h. cyanursaures Kali über, und die noch weiter überschüssige CyO,HO in kohlensaures Ammoniak.

Und mit dieser Cyanbildung auf nassem Wege aus $CyAd2CO_2$, hängt auch die aus CS_2 und Ammoniak zusammen, wobei ebenfalls erst $CS_2 + CAd_2 + HS, HAd$ erzeugt wird, wovon dann das Amid $CS_2 + CAd_2$ Anlass zur Bildung von CyS, HS, HAd, wie es bei der Zersetzung der sogenannten Hydrothionschwefelblausäure und des Hydranzothins der Fall ist.

Hydrothionschwefelblausäure ist wahrscheinlich

$CAd_2, HS + 2(CS_2HS)$ und

Hydranzothin $2(CAd_2HS) + 3(CS_2, HS)$.

Diese beiden durch Einwirkung von Ammoniak auf CS_2 entstandenen Verbindungen zersetzen sich auf nassem Wege in Cyanverbindungen. *Ich möchte die Frage aufwerfen ob diese allzuwenig beachteten Thatsachen uns nicht einen Wink geben, auf welche Weise der Kohlenstoff und Stickstoff in die Pflanzen geräth, besonders da die landwirthschaftliche Chemie verwesende, Kohlensäure und Ammoniak entwickelnde Stoffe, als die besten Dünger anerkennt, und ob nicht mit dieser Cyanbildung, welche wohl aus CO_2 mit NH_3 wie mit CS_2 und Ammoniak unter nicht ermittelten Umständen erfolgt*, die *Erscheinung* zusammenhängt, dass in manchen Pflanzen oder ihren Theilen freie oder nur lose gebundene *Blausäure* und andre *Cyanverbindungen* angetroffen werden? Das Studium der *Carbamide* und *Sulfocarbamide* mit ihrem Uebergange in Cyanverbindungen würde für die Pflanzenphysiologie von grossem Werthe sein, die Bildung der Oxalsäure und Ameisensäure aus Cyanverbindungen führt direct zu Pflanzenbestandtheilen, wie sie zunächst allgemeiner angetroffen werden; ein grosser Schritt vorwärts würde dann gemacht sein, welcher dahin führen wird, den von den Pflanzen abgegebenen Sauerstoff nicht als von der Kohlensäure, sondern von zerlegtem Wasser abstammend, zu betrachten.

Sollte es sich herausstellen, dass die cyanursauren Verbindungen von dem Atomencomplexe $C_6N_3HM_2O_6$, saure cyansaure Verbindungen sind, und zwar $2(CyO, MO) + CyO, HO$, so ist die von Liebig untersuchte Silberverbindung, $C_6N_3Ag_3O_6$ wohl cyansaures Silberoxyd. Die Entscheidung der Sache wird indessen um so mehr schwierig sein, da wie für cyansaures Kali gezeigt ist, bei Abscheidung der Säure

immer ein Theil in Cyanursäure übergeht, und also auch bei allen andern Verbindungen. Der Unterschied, den indessen Liebig's mit Cyanursäure erhaltener Silberniederschlag gegenüber dem cyansauren Silberoxyd aus Cyansäure erhalten, zeigte, kann von dem Ammoniak herrühren, das derselbe vor dem Erhitzen bis zu 300° enthielt. Aber man wird finden, dass die neutralen cyansauren Verbindungen mit Cyansäure gerade die sogenannten cyanursauren Verbindungen, d. h. saure cyansaure Verbindungen 2(CyO,MO)+CyO,HO geben; mit Ausnahme derjenigen Basen, welche grosse Affinität zum Wasser haben, deren Salze in die eigentliche cyanursaure Verbindung $CyAd2CO_2$ +CyO, MO wie das Kalisalz, und in freie Basis zerfallen.

7. Ueber Sulfamidbasen.

Eine Untersuchung der Amide des Schwefels dürfte zu den obigen Zusammenstellungen der Amidverbindungen hier ganz gut am Platze sein. Es wird sich hierdurch zeigen, dass auch die Sulfamide sich anderen Amidverbindungen ganz gleich verhalten, und auch sie Basen sind, welche mit Säuren Verbindungen geben, die da sie ihr HO beibehalten, wieder Säuren sind.

Bekannt sind:

1) *Halbchlorschwefelammoniak.* $2HAd+ClS_2$; diese Verbindung ist offenbar S_2Ad, HClHAd; die Verbindung S_2Ad,HCl ist noch nicht für sich hergestellt worden, existirt aber jedenfalls; daher auch die Verbindung S_2Ad, MCl. S_2Ad, HCl, HAd ist die Ammoniakverbindung von S_2Ad, HCl.

2) *Einfach Chlorschwefelammoniak.* HAd,SCl. Diese Verbindung ist;

SAd,HCl; die Ammoniakverbindung ist 2HAd,SCl = SAd, HCl, HAd.

Es sind einige Verbindungen bekannt in denen man

3) *Die Verbindung SAd_3, analog SO_3 annehmen muss.* Wird nämlich 2fach schwefelsaurer 3fach Chlorschwefel, SCl_3+2SO_3 mit trocknem Ammoniakgas zusammengebracht so bildet sich ein weisses Pulver, welches nach der bisherigen Annahme SO_2Ad, HAd, HCl enthält.

Oder

$$SCl_3, 2SO_3 + 6HAd =$$
$$= SAd_3 + 2SO_3(2HCl, HAd).$$

Das Pulver ist in HO und Weingeist leicht löslich; Platinchlorid fällt aus der Lösung nur die Hälfte des darin angenommenen Ammoniaks, nämlich 3(HCl,HAd) was meine Formel direct einsehen lässt. Chlorbaryum fällt trotz der vorhandenen Schwefelsäure keinen schwefelsauren Baryt, weil SAd_3 eine viel stärkere Base ist als BaO; Kali verwandelt es erst nach langem Kochen in KO, SO_3 und HAd, worauf die Schwefelsäure durch Baryt fällbar ist.

Ein gleiches Verhalten zeigt auch der *sogenannte 5fach schwefelsaure 3fach Chlorschwefel mit Ammoniak, nämlich*:

$$SCl_3 + 5SO_3 + 9HAd.$$

Die erste Einwirkung des Ammoniaks ist offenbar durch folgende Gleichung ausdrückbar;

$$(SCl_3 + 5SO_3) + 3HAd = SAd_3, 5SO_3 + 3HCl.$$

Die weitere durch

$$(SCl_3 + 5SO_3) + 6HAd =$$
$$= (SAd_3, 2SO_3, 3HO) + (SAd_3, 2SO_3, 3HCl)$$ und die endliche

$$(SCl_3 + 5SO_3) + 9HAd$$
$$= (SAd_3, 2SO_3, 3HO) + (SAd_3, 2SO_3, 3(HCl, 3HAd).$$

Das erste Glied dieser Verbindung ist H. Rose's Sulfatammon, das andere die vorhergehende Verbindung.

Das *Sulfatammon*, die von H. Rose dargestellte Verbindung HAd, SO_3 3mal genommen, führt zu folgender Gleichung.

$$3(HAd, SO_3) + SAd_3, 2SO_3, 3HO.$$

Platinchlorid fällt aus der Lösung dieser Verbindung nach H. Rose $\frac{2}{3}$ des darin angenommenen Ammoniaks und Chlorbaryum $\frac{1}{3}$ der Schwefelsäure. Dieses Verhalten gegenüber $SAd_3, 2SO_3 + 3(HCl, HAd)$ lässt sich auf folgende Weise erklären. Die genannten Reagentien zersetzen nämlich in der freien Verbindung so viel SAd_3 in HAd, SO_3 durch Zersetzung von 3 Atomen HO dass $5SAd_3, 4SO_3, 6HO$ übrig bleiben, nach folgender Gleichung:

$$3(SAd_3, 2SO_3, 3HO) \text{ minus } 2SAd_3, 2SO_3, 3HO =$$
$$= (SAd_3, 4SO_3, 6HO)$$

es entsteht also eine saure schwefelsaure Sulfamidverbin-

ung ähnlich dem sauren schwefelsauren Ammoniak, welche auf die gewöhnliche Weise geschrieben, wäre $SAd_3, 2SO_3 3HO + 2SO_3, 3HO$. Es muss daher auch Salze von der Formel $SAd_3, 2SO_3, 3HO + 2SO_3, 3HO$, und ein Ammoniaksalz $SAd_3 2SO_3, 3HO + 2SO_3, 2HO, 2HAd$ geben. Da dieses Salz nun nicht durch Chlorbaryum gefällt wird, so muss diese Basis so stark sein dass sie selbst in ihren sauren Verbindungen die Schwefelsäure nicht an Baryt abtritt.

Das sogenannte *Parasulfatammon*, das dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie das Sulfatammon ist offenbar die obenangeführte Ammoniakverbindung $SAd_3, 2SO_3, 3HO + 2SO_3, 2HO, 2HAd$. Diese Verbindung wird selbst in einigen Tagen nicht durch Chlorbaryum gefällt, weil es auch die Verbindung $SAd_3 2SO_3 3HO + 2SO_3 3HO$ nicht wird. Aber Platinchlorid muss ebenso wie Parasulfatammon und wie auch H. Rose angiebt, $\frac{4}{5}$ des Ammoniaks fällen, das man darin annehmen könnte. Die zerfliessliche Verbindung H. Rose's scheint eine Doppelverbindung von schwefelsaurem Sulfamid mit schwefelsaurem Ammoniak zu sein, nämlich

$(SAd_3, 2SO_3 3HO) + 3(SO_3, HO, HAd)$ woraus Chlorbaryum sogleich so viel Schwefelsäure fällt, dass

$SAd_3, 2SO_3, 3HO + 2SO_3, 2HO, 2HAd$ übrig bleiben, Platinchlorid aber die Hälfte des darin anzunehmenden Ammoniaks.

Es wird nicht entgehen, dass diese Verbindungen den organischen Amiden und Aminsäuren und ihren Verbindungen vollkommen analog sind. Einen Unterschied zwischen organischer und unorganischer Verbindungsweise scheint es gar nicht zu geben; denn vergleicht man z. B. die Unterschwefelsäure mit der Oxalsäure, deren Verhalten insofern Analogie haben, dass erstere leicht in SO_3 u. SO_2, letztere in CO_2, CO zerfällt, so kann die Aehnlichkeit nicht entgehen. Mit den verschiedenen Sauerstoffsäuren des Schwefels möchte es dieselbe Bewandtniss haben, wie mit den Säuren des Kohlenstoffs, der Kohlensäure, Oxalsäure und Mesoxalsäure. Da es aber vom Schwefel ausser den bekannten Sauerstoffverbindungen nach denen des Chlors

zu urtheilen, auch S_2O und SO geben muss, so ist es wahrscheinlich, dass es folgende Säuren des Schwefels gibt, von denen ein Theil bekannt ist.

Unterschwefelsäure	$(SO_3 + SO_2)$ HO	entsprechend $(CO_2 + CO)HO$.
unbekannt	$(SO_3 + 2SO_2)HO$	entsprechend $(CO_2 + 2CO)HO$ u. s. w.
Trithionsäure	$(SO_3 + 2SO)HO$.	
Pentathionsäure	$(SO_3 + 2S_2O)HO$.	
Tetrathionsäure	$(SO_2 + 3SO)HO$.	
unbekannt	$(SO_2 + 3S_2O)HO$.	

Die Ursache ihrer Sättigungscapacität ist hier einzusehen. Die hier mit der stärkeren Säure verbundenen Oxyde des Schwefels scheinen ebenso mit der Säure verbunden zu sein, wie es auch mit den Amiden der Fall ist, nämlich ohne Abscheidung ihres Atomes HO das dann durch MO ersetzt werden kann.

Die unterschweflige Säure dagegen steht in Beziehung zur schwefligen Säure, wie die Ameisensäure zur Kohlensäure. Wie die ameisensauren Salze sind $(CO_2+CO,H)MO$ so die unterschwefligsauren $(SO_2+SO,H)MO$. Wegen dieses Umstandes lassen sich die unterschwefligsauren Verbindungen ebensowenig von 1 At. HO befreien, dessen Bestandtheile zur Säure gehören, wie die ameisensauren, welche man wie es bisher mit der unterschwefligen Säure geschehen, ebensogut C_2O_2 HO+HO schreiben könnte, wo dann 1 Atom darin angenommenes HO aus den Salzen C_2O_2,HO,MO nicht austreibbar gefunden werden würde, ohne die Säure zu zerstören.

XI.

Ueber die Einwirkung des Chloracetyls auf oxalsaure und bernsteinsaure Salze und des Succinylchlorids auf essigsaure Salze, so wie über die Aetherbernsteinsäure und ihre Salze.

Von

Heintz.

(A. d. Ber. d. Berl. Acad. Juni 1859.)

Durch die Untersuchung des Vf. wird die Angabe von Gerhardt und Chiozza bestätigt, dass unter Umständen, wobei Doppelanhydride ein- und zweibasischer Säuren entstehen könnten, nur Gemische von den Anhydriden der ein- und zweibasischen Säuren erzeugt werden. Chloracetyl und entwässertes neutrales oxalsaures Kali oder Bleioxyd liefern Chlormetall, Essigsäureanhydrid und ein Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxydgas. In diesem Falle wird also nicht Oxalsäureanhydrid gebildet, sondern dieses zerlegt sich in dem Moment seiner Bildung in diese beiden Gase. Mischt man dagegen vollkommen trockne bernsteinsaure Baryterde mit Chloracetyl, so bildet sich unter schwacher Wärmeentwicklung Bernsteinsäure- und Essigsäureanhydrid. In beiden Fällen wurde keine die Radicale beider Säuren enthaltende Verbindung beobachtet. — Lässt man Succinylchlorid, das durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Bernsteinsäurehydrat nach der von Gerhardt und Chiozza gegebenen Vorschrift vom Verf. dargestellt worden ist, und an dem derselbe die Beobachtung machte, dass es bei einer Temperatur von etwa 0° zu schönen tafel- oder blätterförmigen Krystallen gesteht, auf essigsaure Salze wirken, so geschieht die Zersetzung und Bildung des Chlormetalls unter so heftiger Action, dass sich Essigsäurehydrat und ein brauner Körper bildet, welcher letztere offenbar unter Wasserabgabe an das Essigsäurean-

hydrid, in das das Succinylchlorid hätte übergehen sollen entstanden ist. Mindert man die Reaction dadurch, dass man das essigsaure Salz mit wasserfreiem Aether schüttelt, ehe man das Succinylchlorid hinzufügt, so bildet sich neben Essigsäureanhydrid Bernsteinsäureanhydrid, nicht aber ein Doppelanhydrid der Radicale beider Säuren.

Bei der Untersuchung der Umsetzungsprodukte, welche bei diesen Operationen gebildet werden, hatte der Verf. das Essigsäureanhydrid nebst einer geringen Menge des Bernsteinsäureanhydrids durch absoluten Aether extrahirt und den Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Eindunsten dieser Lösung im Wasserbade blieb eine syrupartige Flüssigkeit, die auch in der Kälte nicht fest wurde, in Wasser leicht löslich war, daher weder aus Bernsteinsäurehydrat, noch aus Bernsteinsäureäther bestehen konnte; der Verf. hat darin die Aetherbernsteinsäure aufgefunden. Diese Säure bildet sich in der That, wenn Bernsteinsäureanhydrid mit absolutem Alkohol im Wasserbade längere Zeit erhitzt wird. Zugleich aber entsteht in der Regel auch Bernsteinsäureäther. Aus diesem kann die Aetherbernsteinsäure oder vielmehr ein Derivat derselben auch dargestellt werden. Wenn man ihn z. B. mit der äquivalenten Menge Barythydrat und Wasser im Wasserbade so lange erhitzt, bis alles Wasser verdunstet ist, so entsteht die ätherbernsteinsaure Baryterde.

Zur Darstellung der Aetherbernsteinsäure und ihrer Salze dient folgende Methode. Man erhitzt das Bernsteinsäureanhydrid (das in genügender Reinheit am leichtesten auf die Weise gewonnen wird, dass man es in einer geräumigen Retorte bei so gelinder Hitze, dass fast nur Wasser überdestillirt, so lange kocht, als noch reichliche Mengen Wasser übergehen und dann den Rückstand in einem trocknen Kolben bei stärkerer Hitze übertreibt) im Kolben mit absolutem Alkohol mehrere Stunden im Wasserbade bis nur noch wenig Alkohol rückständig ist. Die erhaltene Lösung wird mit Wasser gemischt, der sich etwa abscheidende Bernsteinsäureäther mehrmals mit Wasser geschüttelt, und die wässrigen Lösungen mit Barythydrat schwach übersättigt. Der Ueberschuss des letzte-

ren wird durch Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht und mit absolutem Alkohol extrahirt, Zur Abscheidung der letzten Spur bernsteinsauren Baryts fügt man etwas Aether hinzu, filtrirt und fällt dann den ätherbernsteinsauren Baryt mit Aether. Ganz auf dieselbe Weise können die Verbindungen der Aetherbernsteinsäure mit Kali, Natron, Kalkerde erzeugt werden. Man wendet dann zur Sättigung der rohen Säure kohlensaures Kali oder Natron oder Kalkhydrat an.

Die übrigen Salze der Aetherbernsteinsäure, so wie diese Säure selbst, stellt der Verf. aus dem Barytsalze durch Zersetzung seiner wässrigen Lösung mit den entsprechenden schwefelsauren Verbindungen dar. Bei der Darstellung der letzteren wird für einen Ueberschuss des Barytsalzes gesorgt, die nicht filtrirte Flüssigkeit unter der Luftpumpe zur Trockne gebracht und mit Aether extrahirt. Zur Darstellung der Salze dagegen aus dem Barytsalze wendet man einen geringen Ueberschuss des schwefelsauren Salzes an, dampft die Mischung ein, und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Aether aus. Durch Verdunsten der Lösung erhält man die Salze der Aetherbernsteinsäure rein. Das Silbersalz kann durch Fällung eines ätherbernsteinsauren Salzes das man in Wasser gelöst hat, mittelst salpetersauren Silberoxyds gewonnen werden.

Die Aetherbernsteinsäure ist eine farblose nicht grade sehr dickflüssige, syrupartige Flüssigkeit, die sich in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löst. In der Hitze zersetzt sie sich nicht. Sie ist vielmehr destillirbar, ohne sich wesentlich zu zersetzen. Durch Destillation einer Mischung gleicher Aequivalente des Hydrats und des Aethers der Bernsteinsäure kann sie nicht dargestellt werden.

Von den Salzen der Aetherbernsteinsäure ist das Silbersalz schwer in Wasser und Alkohol löslich und nicht krystallisirbar. Dagegen lösen sich das Natron-, Kali-, Talkerde-, Kalkerde-, Baryterde-,Manganoxydul-, Zink- und Kupferoxydsalz leicht sowohl in Wasser, als in Alkohol

auf. Einige sind zerfliesslich und nicht krystallisirbar, wie namentlich das Kali-, Talkerde-, Kalkerde- und Manganoxydulsalz, die endlich zu gummiartigen, farblosen, durchsichtigen Massen erhärten. In freilich unbestimmbaren Krystallen kann das Natron-, Baryterde-, Zink- und Kupferoxydsalz erhalten werden. Ersteres schiesst bei der Fällung der Alkohollösung durch Aether in langen sehr zarten Nadeln, das zweite bei derselben Operation in rhombischen Tafeln oder flachen prismatischen Krystallen an. Beide können auch durch langsames Verdunsten der wässrigen Lösung in Krystalle verwandelt werden. Das Zink- und Kupferoxydsalz hat der Verf. nur auf diesem Wege in Krystallen erhalten können.

Die Zusammensetzung der genannten Salze der Aetherbernsteinsäure kann durch die Formel $\left.\begin{matrix} C_8\,H_4\,O_4 \\ (C_2H_5)M \end{matrix}\right\} O_4$ ausgedrückt werden, der Säure selbst gebührt also die Formel $\left.\begin{matrix} C_8\,H_4\,O_4 \\ (C_4H_5)H \end{matrix}\right\} O_4$. Die untersuchten Salze fand der Verf. alle wasserfrei.

Dass man bisher die Aetherbernsteinsäure noch nicht dargestellt hat, beruht auf dem Umstande, dass sie nur durch Einwirkung des Anhydrids der Bernsteinsäure auf absoluten Alkohol entsteht. Wird Bernsteinsäurehydrat in absolutem Alkohol gelöst und im Wasserbade verdunstet, so bleibt eine feste Masse zurück, die aus Bernsteinsäurehydrat besteht.

XII.

Ueber das Aceton.

Die folgenden Untersuchungen, welche zum grössten Theil schon 1853 der Göttinger Gesellschaft d. Wissensch. mitgetheilt sind, hat Hr. Städeler mit wenigen Abänderungen in der Schreibweise und unter Hinzufügung neuer

Beobachtungen über Fittig's sogenanntes Paraceton veröffentlicht.

Was die Constitution des Acetons betrifft, so hat der Verf. seine frühere Ansicht beibehalten, wonach es als eine Aetherart des Aldehyds, als Aldehyd, in welchem das basische Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist, zu betrachten sei: $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$. Dafür sprechen sein den Aldehyden ganz analoges Verhalten, seine Entstehung aus der Essigsäure und die übrigen Zersetzungserscheinungen. Man wird dabei auf Frankland's Ansicht über die Constitution der Säuren $C_n H_n O_4$ geführt, wonach die Essigsäure Methylameisensäure ist $\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, und diese Ansicht über die Ameisensäure als Stammsäure dehnt der Verf. auf alle Säuren mit 4 At. Sauerstoff aus. Hieran knüpfen sich weitere Parallelisirungen der Formeln der einatomigen Alkohole mit jenen Säuren z. B.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(H)H_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Holzgeist.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)H_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(H)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Ameisensäure.}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsäure.}}$$

aus denen von selbst sich ergiebt, dass keiner dieser Alkohole die Radicale, welche wir gewöhnlich in ihm jetzt anzunehmen pflegen, fertig gebildet enthält und fernere eigenthümliche Ansichten über die Constitution der salpetersauren Aetherarten, hinsichtlich deren wir auf das Original verweisen.

Die Producte, welche der Verf. aus dem Aceton mittelst verschiedener Reagentien gewonnen hat: sind nun folgende:

1. *Chlorsubstitute.*

Der eigenthümlich heftig riechende ölartige Körper den der Verf. zuerst bei der Darstellung des Chlorals (s. dies. Journ. XXXIX, 246.), ferner bei Einwirkung des Chlors auf Chinasäure, Citronensäure, Muskelfleisch, Eiweiss, Indigo

und mehre andere Stoffe beobachtete, hat sich als ein gechlortes Aceton, Pentachloraceton, herausgestellt. Seine Darstellung ist misslich und gelingt am besten, wenn in Wasser gelöste Chinasäure mit viel chlorsaurem Kali zum Sieden erhitzt und allmählich mit Salzsäure vermischt wird. Man cohobirt das Destillat, wenn es noch gechlortes Chinon enthält, und rectificirt es wiederholt über wenig Chlorcalcium, das jedesmal sich abscheidende Oel sammelnd. Ziemlich rein erstarrt es unter Wasser bei — 4° oder 5° zu einer krystallinischen Masse, im entgegengesetzten Falle schüttelt man es mit eiskaltem Wasser, giesst diess ab und erwärmt es auf 60°, worauf der grösste Theil des Pentachloracetons sich abscheidet und so verfährt man weiter, indem das Wasser zu neuen Extractionen verwendet wird. Um es aber völlig zu reinigen, ist das so erhaltene Oel mit Wasser bei — 4° in's Hydrat zu verwandeln, dessen Krystalle abgepresst und durch Schmelzung zersetzt werden, wobei sich das Wasser über dem Oel ansammelt. Letzteres trocknet man über Schwefelsäure. Die so gewonnene Substanz besteht aus $\frac{C_6HO_2}{Cl_5}$, in 100 Th.

		Berechnet.
C	15,50	15,62
H	0,5	0,43
Cl	77,09	77,01
O	—	6,94

Das krystallisirte Hydrat ist $=C_6HCl_5O_2 + 8\dot{H}$, bildet rhombische Tafeln, die zwischen 15 und 17° C. schmelzen und hiebei schon sich zu verflüchtigen beginnen. Sie entwässern sich auch durch Salze, aber nicht durch Baryt oder Kali, durch welche Zersetzung und der Geruch nach Chloroform eintritt.

Das wasserfreie Pentachloraceton ist farblos, ziemlich leicht beweglich, von gewürzhaftem, brennenden Geschmack und eigenthümlichem Geruch, erstarrt nicht bei — 20°, siedet bei cca 190° anscheinend ohne Zersetzung und hat ein spec. Gew. = 1,6—1,7. Es löst sich in Weingeist und Aether in jedem Verhältniss, in Wasser von 0° zu etwa $\frac{1}{10}$ des Volums und andererseits löst es selbst ein wenig Wasser, in der Kälte mehr, als in der Wärme.

Die sauer reagirende Lösung desselben, durch Baryt annähernd neutralisirt, bleibt im Kochen klar, aber zuvor mit Ammoniak übersättigt, scheidet sie kohlensauren Baryt aus. Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz weingeistiger Kalilösung, Chlorkalium, gemengt mit einem schuppenförmigen Salz ab und in der Lösung ist ameisensaures Kali. Die Reactionen scheinen sich so zu erklären:

$$C_6HCl_5O_2 \text{ u. } 2\dot{H} = C_2HCl_3 \text{ u. } \underbrace{C_4{}^{H_2}_{Cl_2}O_4}_{\text{Dichloressigsäure.}}$$

$$C_2HCl_3 \text{ u. } 4\dot{H} = C_2H_2O_4 \text{ u. } 3HCl.$$

$$C_4{}^{H_2}_{Cl_2}O_4 = \underbrace{C_2H_2Cl_2}_{\text{Dichlormethyl-wasserstoff.}} \text{ u. } C_2O_4$$

Ein höher gechlortes Product vermochte der Verf. aus Chinasäure nicht zu erhalten, aber ein nidrigeres, das Trichloraceton. Und zwar gewann er diess als ein ebenfalls krystallisirtes Hydrat $C_6H_3Cl_3O_2 + 6\dot{H}$, dem vorigen sehr ähnlich in allen Beziehungen. Inzwischen scheint doch das höchst gechlorte Aceton zu existiren und zwar in der Verbindung, welche Plantamour durch Einwirkung des Chlors auf Citronensäure im Sonnenlicht erhielt und mit der Formel $C_8Cl_8O_3$, als Hydrat $C_8Cl_8O_3 + 3\dot{H}$, belegt hat. Die Analysen Plantamour's stimmen aber so gut mit der Formel des Hexachloracetons $C_6Cl_6O_2$ überein, das Hydrat mit $C_6Cl_6O_2 + 2\dot{H}$ und dafür hält der Vf. diese Verbindung.

Der Körper, den Plantamour durch Einwirkung des Chlors auf citronensaures Natron erhielt und als $C_5Cl_4O_2$ bezeichnet, scheint der Beschreibung nach mit dem Pentachloraceton identisch zu sein, wenn auch die Zahlen seiner Analyse wegen nicht gänzlicher Reinheit der Substanz nicht recht zustimmen.

Der Beweis, dass die genannten aus andern Stoffen erhaltenen Chlorsubstitute doch von dem Aceton diriviren wird nun dadurch geführt, dass einige davon auch aus dem Aceton darstellbar sind.

Das von Kane beschriebene Mesytilchloral kann wohl füglich *Dichloraceton* genannt werden, wie es auch schon Fittig gethan hat; und die durch Zersetzung desselben mittelst Kali resultirende Säure (Pteleinsäure, Ptelaylsäure) muss Essigsäure oder Monochloressigsäure gewesen sein. Auf die bequemste Art erhält man das Dichloraceton durch Behandlung des Acetons mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, bis Chlor und chlorige Säure anfangen den Kolben zu füllen; bei weiterem Eintragen von chlorsaurem Kali wird durch die eintretenden Explosionen die Operation gefährlich und man erhält Gemenge von höher gechlorten Producten. Das Dichloraceton ist farblos ölartig und von 116°,5 (Fittig 121°,5) Siedepunkt, reizt die Augen heftig zu Thränen und hat einen durchdringenden Geruch, der die chlorärmeren Substitutionsproducte des Acetons characterisirt.

Trichloraceton und *Tetrachloraceton* gewinnt man gefahrlos, wenn mit Holzgeist gemischtes Aceton der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wird. Bekanntlich hat Bouis auf diese Art beide als ölartige Stoffe, das vierfach gechlorte Aceton auch als Hydrat $C_6{}^{H_2}_{Cl_2}O_2 + 8\dot{H}$ gewonnen. (S. dies. Journ. XLII, 303. 308.) Obwohl dieser Chemiker die erwähnten Verbindungen aus dem Holzgeist erhielt, so ist dem Vf. nicht zweifelhaft, dass jener Holzgeist mit Aceton stark verunreinigt war, denn aus reinem Methylalkohol bilden sich jene Producte nicht.

Die von Weidmann und Schweizer auf gleiche Art (s. dies. Journ. XXIII, 11.) aus dem Holzgeist dargestellte Verbindung $C_{12}H_8Cl_5O_5$ deutet der Verf. so: $C_6H_4Cl_2O_2 + C_6H_3Cl_3O_2 + \dot{H}$ und das Xylitchloral Schweizer's (s. dies. Journ. XXIII, 24.) betrachtet er als Dichloraceton.

Demnach existiren nun fünf gechlorte Substitutionsproducte des Acetons und es fehlt nur noch in der Reihe das Monochloraceton.

2. *Aceton-Ammoniak und dessen schwefligsaures Salz. Acetonin.*

Wenn in ätherische Acetonlösung Ammoniakgas geleitet wird, krystallisirt nichts. Beim Verdunsten scheidet sich eine syrupsdicke Masse aus, das Aceton-Ammoniak, die bei —15 bis 20° nicht fest wird, Silbersalz reducirt und beim Erhitzen mit Kalilauge sich zersetzt mit dem Geruch des eben so behandelten Aldehyd-Ammoniaks, ohne sich jedoch zu bräunen. Ganz frei von beigemengtem Ammoniak zersetzt es sich auch in verschlossenen Gefässen, bald von selbst.

Zweifach schwefligsaures Ammoniak in weingeistiger Lösung giebt auf Acetonzusatz silberglänzende Blätter, die in Wasser und Weingeist löslich sind, an der Luft sich ziemlich schnell zersetzen und aus $C_6H_6O_2 + NH_3,\dot{H}_2\ddot{S}_2$ bestehen.

Die freiwillige sowohl wie die durch längeres Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren bewerkstelligte Zersetzung des Aceton-Ammoniaks liefert unter den Producten eine Base, das *Acetonin.* Diese ist im freien Zustande eine ölartige Substanz, die in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist, an der Luft sich bräunt und in den Salzen aus $C_{18}H_{18}N_2$ besteht, also sich zum Aceton verhält, wie das Amarin zum Bittermandelöl.

Das zweifach oxalsaure Acetonin krystallisirt aus Weingeist in zarten farblosen Prismen oder Tafeln $C_{18}H_{18}N_2\dot{H}_2C_4O_6 + 2\dot{H}$.

		Berechnet.
C_{22}	50,00	50,38
H_{22}	8,41	8,40
N_2	—	10,69
O_{10}	—	30,53

welche bei 100° 1 Atom Wasser verlieren, nicht in Aether, leicht in Wasser sich lösen und sich fast vollständig verflüchtigen.

Ein neutrales Oxalat darzustellen gelang nicht.

Das Platindoppelsalz $C_{18}H_{18}N_2HCl + PtCl_2$ bildet lange orangegelbe Prismen, unlöslich in Aether, wenig löslich in heissem Weingeist, leicht in Wasser

3. *Thiacetonin.*

Wenn Aceton abwechselnd mit Schwefelwasserstoff und dann mit Ammoniak bis zur Sättigung behandelt wird, so bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere wässerige Schwefelwasserstoff-Ammoniak, die obere ölartige dunkelweinrothe ein Gemenge verschiedener Substanzen ist. Von den letzteren liess sich mit einiger Mühe eine krystallisirte Basis abscheiden, die der Verf. Thiacetonin nennt, bis jetzt aber noch nicht analysirt hat. Sie wird aus der salzsauren Verbindung durch Ammoniak in farblosen Prismen gefällt, die schwach süss-bitterlich schmecken, in Weingeist und Aether leicht sich lösen, schmelzbar und sublimirbar sind, mit Natron erhitzt Ammoniak entwickeln und viel Schwefel enthalten.

Das salzsaure Salz bildet perlmutterglänzende Tafeln ist leicht löslich in Wasser und siedendem Weingeist, nicht in Aether, sublimirt nicht ganz unzersetzt und fällt aus Silbernitrat beim Erhitzen Schwefelsilber. Es bildet mit Platinchlorid ein schwerlösliches krystallinisches gelbes Doppelsalz.

Das salpetersaure Salz schiesst in langen vierseitigen Prismen an, die in Wasser und Weingeist ziemlich schwer löslich sind.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt schlecht und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das vorige.

Das essigsaure Salz ist leicht löslich und nicht krystallisirt zu erhalten.

Das chromsaure Salz fällt als gelber flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird, in frischem Wasser kaum merklich sich löst, aber aus etwas salzsaurem Wasser in orangerothen Prismen anschiesst.

Der Verf. ist der Ansicht, dass die Entstehung des Thiacetonins analog der des Thialdins sei und daher seine wahrscheinliche Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NS_4$.

Unter den Producten, die Zeise durch Behandlung des Acetons mit Ammoniak und Schwefel erhielt, hat das Akcethin der Beschreibung nach die grösste Aehnlichkeit mit dem Thiacetonin.

4. *Carbothiacetonin.*

Die krystallisirte Verbindung, welche Hlasiwetz sulfocarbaminsaures Schwefelacetonyl mit Schwefelcyanacetonyl nennt und mit $C_{30}H_{26}N_3S_9$ bezeichnet (S. dies. Journ. LI, 357) deutet der Verf. anders aus, indem er deren Entstehung auf Rechnung des aus dem Schwefelkohlenstoff und Ammoniak sich bildenden Ammoniumsulfocarbonats setzt. Er nimmt nämlich an, sie sei das Sulfhydrat einer schwachen Base, des Carbothiacetonins, und habe die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_2S_4+2HS$, welches aus den in Wechselwirkung tretenden Bestandtheilen folgendermassen entsteht $3(C_6H_6O_2)$ und $2(NH_4S,C_2S_4)=C_{20}H_{20}N_2S_6$ und $6\dot{H}$, Die berechnete procentige Zusammensetzung dieser Verbindung stimmt mit Hlasiwetz analytischen Daten gut überein.

		Berechnet.
C_{20}	45,54	45,46
H_{20}	7,13	7,58
N_2	10,69	10,61
S_6	37,23	36,35

Der geringere Wasserstoffgehalt der Analyse erklärt sich daraus, dass die Verbindung an der Luft opak wird, indem durch den Sauerstoff der Luft ein Theil Schwefelwasserstoff oxydirt wird, daher bei Auflösung in Salzsäure sich etwas Schwefel abscheidet.

Die Platinverbindung, welche aus der weingeistigen Lösung der Verbindung und Platinchlorid niederfällt und von Hlasiwetz mit $C_{30}H_{26}N_3S_9+(PtS_2)_3$ bezeichnet wird, ist nach dem Verf. $C_{20}H_{18}N_2S_4,PtS_2+PtCl_2$, und diese Formel stimmt ebenfalls mit Hlasiwetz's Analysen überein, da letzterer keine Chlor- und Schwefelbestimmung gemacht hat. Ihre Entstehung veranschaulicht sich durch die Gleichung $C_{20}H_{18}N_2S_4,2HS$ und $2PtCl_2=C_{20}H_{18}N_2S_4$, PtS_2+PtCl_2 und $2HCl$.

Die Zersetzung, welche das Carbothiacetoninsulfhydrat durch Kochen erleidet, wobei ein krystallinischer Körper neben Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff

entsteht, erläutert der Verf. durch folgendes Schema, nach welchem der krystallinische Körper Thiacetonin wäre

$C_{20}H_{18}N_2S_4,2HS$ und $4\dot{H}=C_{18}H_{19}NS_4$, $2\ddot{C}$ und NH_4S,HS, womit freilich die Angabe Hlasiwetz's, dass der Körper 16,84 p.C. Stickstoff enthält, durchaus nicht in Einklang zu bringen ist.

5. *Acetonsäure.*

Diese der Milchsäure homologe Säure wird auf dieselbe Art wie die Mandelsäure erhalten. Wenn das Gemisch von Aceton Blausäure und Salzsäure nach längerem Stehen gekocht und verdampft wird, so erstarrt der bräunliche Syrup beim Erkalten und liefert nach dem Abpressen einer braunen sehr bitter schmeckenden Substanz einen Rückstand von Salmiak und Acetonsäure. Letztere zieht man mit Aether aus und krystallisirt sie aus Wasser und Aether um.

Die Acetonsäure scheidet sich in farb- und geruchlosen Prismen aus, die sehr leicht von Wasser, Weingeist und Aether gelöst werden, sich mit Wasserdämpfen ein wenig verflüchtigen, erhitzt schmelzen und aus $C_8H_8O_6$ bestehen

		Berechnet.
C	46,00	46,15
H	7,68	7,70
O	—	46,32

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure fällt Silbernitrat nicht, sondern reducirt allmählich Silber.

Das Zinksalz der Säure ist sehr schwer in Wasser löslich und bildet mikroskopische sechsseitige Tafeln $\dot{Z}nC_8H_7O_5+2\dot{H}$, die sich in Alkohol und Aether nicht lösen. — Das Barytsalz scheidet sich in dünnen Prismen aus, die in Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht löslich sind und bei 110° aus $\dot{B}aC_8H_7O_5$ bestehen.

Aus der Entstehung der Acetonsäure nach dem Schema:

$C_6H_6O_2$ und $C_2NH,4\dot{H}$ und $HCl=C_8H_8O_6$ und NH_4Cl.

schliesst der Verf., dass in ihr das erste Beispiel einer mit einem Aceton gepaarten Ameisensäure vorliege, während die Mandelsäure und Milchsäure mit Aldehyden gepaarte

Ameisensäure sind. Die rationelle Formel des Verf's. ist daher

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\frown\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$$

Ameisensäure. Aceton.

Acetonsäure.

während die beiden andern Säuren die Formeln besitzen:

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\frown\left.\begin{matrix}C_2(C_{12}H_5)O_2\\H\end{matrix}\right\}\text{ und }\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}\frown\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}$$

Ameisens. Bittermandelöl. Ameisens. Aldehyd.

Mandelsäure. Milchsäure.

Die Acetonsäure steht daher am nächsten der Milchsäure und wenn man in letzterer das Atom H des Aldehyds mit Aethyl vertauschen könnnte, so würde man in ihr eine Aethylmilchsäure besitzen, wie man in ersterer eine Methylmilchsäure hat.

Aus obigen Formeln ergiebt sich demnach für die Acetonsäure Mono- für die Milchsäure Bibasicität, und die jüngst coursirenden Ansichten über die Quadribasicität der Milchsäure mit verdoppelter Formel verwirft der Verf. ebenso wie die über ihre Monobosicität, da zwei Salze mit 2 Atomen Metalloxyd, nämlich das Kupfer- und Zinnsalz existiren und weder eine Lactaminsäure noch ein saurer Aether je dargestellt worden. Die beiden Anhydride der Milchsäure, die sogen. wasserfreie und das Lactid, gestalten sich nach obigen Formeln so, dass das erstere den gewöhnlichen Anhydriden der einbasigen Säuren entspricht, das zweite dagegen Acetyl-Formyl ist.

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2HO_2\end{matrix}\right\}O_2\frown\left.\begin{matrix}2C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\};\quad\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\C_2HO_2\end{matrix}\right\}=$$

Das Anhydrid. Lactid.

$$=\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\frown\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\}-2\dot{H}.$$

Das Acetyl-Formyl nennt der Vf. ein Aciketon, weil das Methyl des Acetons durch ein Säureradical ersetzt ist. Solche Aciketone als Paarlinge für einbasige Säuren sieht der Vf. in der Benzoëmilchsäure und der Benzoglykolsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_2(C_{12}H_5)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\frown\left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\C_2HO_2\end{matrix}\right\},\quad\left.\begin{matrix}C_2(C_{12}H_5)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\frown\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2HO_2\end{matrix}\right\}$$

Benzoësäure. Lactid. Benzoësäure. Diformyl.

Benzoëmilchsäure. Benzoglykolsäure.

Die Fleischmilchsäure betrachtet der Vf. als eine mit einem gewöhnlichen Keton gepaarte Ameisensäure und zwar ist dieses Keton das Formyl-Methyl-Keton. Die rationelle Zusammensetzung der Fleischmilchsäure unterscheidet sich daher von der der gewöhnlichen Milchsäure so:

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \frown \left.\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \frown \left.\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}.$$

Milchsäure. Fleischmilchsäure.

und daraus ergiebt sich die Monobasicität der letzteren. Die Umwandlung der Fleischmilchsäure in gewöhnliche beruht auf einer Verschiebung zwischen den Molekülen des Methyl-Formyls, indem aus $\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H_3\end{matrix}$ wird $\begin{matrix}C_2(C_2H_3)O_2\\H\end{matrix}$. Analogie dafür findet der Vf. in der Entstehung des Ammoniak aus Hydrobenzamid und der Buttersäure aus Milchsäure, in welchem letzten Falle die Milchsäure sich zuerst in Wasserstoff, Kohlensäure und Aldehyd spalten und aus 2 Atomen Aldehyd 1 Atom Buttersäure werden soll. Diese Beispiele scheinen aber nicht ganz passend.

Aehnliche Ansichten wie über die Anhydride der Milchsäure entwickelt der Vf. über die der Salicylsäure, welche er als mit Phenylal gepaarte Ameisensäure

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \frown \left.\begin{matrix}C_{12}H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$$

ansieht. Ueber das Weitere rücksichtlich der Salicylverbindungen verweisen wir auf das Original.

6. *Das sogenannte Paraceton. Pinakon.*

Das von Fittig mit diesem Namen belegte Zersetzungsproduct des Acetons ist nach dem Vf. auf Grund unrichtiger Analysen mit der falschen Formel $C_6H_6O_2 + 6\dot{H}$ versehen worden.

Die Einwirkung des Natriums auf Aceton, ohne Wasserstoffentwickelung vor sich gehend, liefert ein Destillat, welches aus zwei Flüssigkeitsschichten besteht. Davon erstarrt die untere farblose zu Krystallen, von denen man die gelbe ölige pfeffermünzartig riechende abgiessen und abpressen kann.

Die Krystalle, leicht durch Umkrystallisiren in heissem Wasser gereinigt, sind die von Fittig Paraceton genannte Verbindung. Sie stellen grosse Tafeln dar und werden desshalb vom Vf. Pinakon genannt. Ihre Zusammensetzung ist $C_{12}H_{12}O_2+14\dot{H}$, in 100 Th.

			Berechnet.
C	31,60	31,63	31,86
H	11,56	11,52	11,50
O			56,64

und sie bilden sich demnach so: $2C_6H_6O_2$ und 2Na $=C_{12}H_{10}O_2,\dot{N}a_2$ und 2H; $2C_6H_6O_2+2H= C_{12}H_{12}O_2$ und $2\dot{H}$. Die weitere Einwirkung des Natrons auf Aceton veranlasst die Entstehung von Wasser und ölförmigen Körpern. Letztere destilliren zwischen 205 — 210° und der Pfeffermünzgeruch wie die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure scheint die Anwesenheit des Phorons ($C_{18}H_{14}O_2$) anzudeuten.

Wenn das Pinakon durch hinreichend langes Erwärmen bis 140° völlig entwässert ist, so ist es ein farbloses dickes Oel, welches an der Luft oder mit etwas Wasser augenblicklich wieder krystallisirt. Die Krystalle verlieren, wie Fittig gezeigt hat, über Schwefelsäure einen Antheil Wasser, aber die völlige Entwässerung geht nur schwierig und nicht ohne viel Verlust vor sich. — In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit gelber Farbe, beim Erhitzen braunroth unter Zersetzung. Mit starker Kalilauge lassen sie sich unzersetzt erhitzen. Ihre Lösung reducirt aus ammoniakalischem salpetersauren Silberoxyd kein Silber, und wird in Berührung mit Platinschwarz nicht gesäuert.

Die rationelle Zusammensetzung des Pinakons ist zur Zeit durch keine der erwähnten Reactionen erkennbar, aber es kann nicht identisch sein mit einer der drei ihm isomeren Verbindungen, dem Capronsäurealdehyd, dem Valeryl-Methylür und dem Butyryl-Aethylür.

XIII.
Verhalten des Chlorthionyls gegen Alkohole.

Die Versuche, welche L. Carius über diesen Gegenstand angestellt hat (Ann. d. Chem. und Pharm. CXI; 93.) führten zu dem Resultat, dass sowohl die Chloride des Schwefels und die davon abgeleiteten Verbindungen (s. dies. Journ. LXXIV, 463. u. LXXVI, 374.) als auch die schweflige Säure und deren Dirivate einer allgemeinen rationellen Anschauungsweise sich unterordnen, wenn man für die sauerstoffhaltigen Verbindungen (schweflige Säure, Chlorthionyl und die im Nachfolgenden zu erwähnenden Verbindungen) das Radical Thionyl S_2O_2 annimmt, was schon früher Schiff (s. dies. Journ. LXXI, 283) vorgeschlagen hatte.

Der Vf. sucht die Zusammengehörigkeit der gedachten Verbindungen durch folgende Zusammenstellung zu veranschaulichen, welche theils altbekannte, theils die von ihm früher beschriebenen, theils die sogleich anzuführenden Körper enthält:

	schweflige Säure.		
$Cl_2S_2Cl_2$	$O_2S_2O_2$		
$Cl_2S_2O_2$ $Cl_2S_2S_2$	$O_2\left\{\begin{matrix}S_2O_2\\H_2\end{matrix}\right.$	$O_2\left\{\begin{matrix}S_2O_2\\MeH\end{matrix}\right.$	$O_2\left\{\begin{matrix}S_2O_2\\Me_2\end{matrix}\right.$
$\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right.$	$O_2\left\{\begin{matrix}S_2O_2\\C_4H_5H\end{matrix}\right.$	$O_2\left\{\begin{matrix}S_2O_2\\C_4H_5Me\end{matrix}\right.$	$O_2\left\{\begin{matrix}S_2O_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right.$
Aetherschweflige	Säure u. deren	Salze.	schwefligs. Aether
$\begin{matrix}O_2\\N\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S_5O_2\\H_3\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}O_2\\N\end{matrix}\left\{\begin{matrix}S_2O_2\\C_4H_5H_2\end{matrix}\right.$		
Sulfitammon.	Aetherschwefligs. Amid.		

Das zu seinen Versuchen erforderliche Chlorthionyl. $S_2O_2Cl_2$, gewann der Vf. nur in hinreichender Menge, wenn mindestens 2 Pfund Phosphorchlorid PCl_5, mit schwefliger Säure behandelt wurden. Durch mehrmaliges Fractioniren des Destillats erhält man ein völlig reines Chlorthionyl, vorausgesetzt, dass in dem Destillat von der letz-

ten Rectification die Anwesenheit von Chlorwasserstoff oder schwefliger Säure beseitigt ist.

Chlorthionyl und Aethylalkohol. Wenn in dem früher vom Vf. beschriebenen Tropfapparat völlig wasserfreier Alkohol zu Chlorthionyl tropfenweis zugelassen wird, so entweicht unter heftiger Einwirkung reines Chlorwasserstoffgas und der Rückstand enthält schwefligsauren Aether $2(C_4H_6O_2)$ und $S_2O_2Cl_2 = (C_4H_5O)_2, S_2O_4$ und $2HCl$, und es ist dabei gleichgültig, ob der Alkohol oder das Chlorid im Ueberschuss vorhanden ist. Der Retorteninhalt destillirt, wenn bei Anwendung überflüssigen Alkohols nach ganz mit Wärmeunterstützung beendigter Reaction der Alkohol entfernt ist, bei 160° über und man kann durch seine Rectification viel sehr reines schwefligsaures Aethyloxyd erhalten.

Chlorthionyl und Methylalkohol wirken sehr heftig auf einander und die Producte der Einwirkung sind Chlorwasserstoff, schwefligsaures Methyloxyd, Chlormethyl und methylschweflige Säure, gleichgültig, in welchen Atomenverhältnissen beide Substanzen auf einander wirken. Die Ausbeute an schwefligsaurem Methyloxyd ist gering, selbst wenn man den Holzgeist sehr rein und nicht im Ueberschuss anwendet. Nach Abdestillation des schwefligsauren Holzäthers (dessen Siedepunkt 121°,5 C. ist) bei 140° bleibt in der Retorte ein syrupartiger brauner Rückstand, der völlig von Chlorwasserstoff durch Abdampfen im Wasserbad befreit, darnach mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, rhombische Tafeln von methylschwefligsaurem Baryt giebt.

Chlorthionyl und Amylalkohol wirken auf einander eben so ein, wie der absolute Weingeist und das Chlorid. Es entsteht neben Chlorwasserstoff nur schwefligsaures Amyloxyd, und dieses resultirt am reinsten, wenn man nach beendigter Reaction die Retorte so lange erwärmt, bis das Thermometer im Dampf 150° C. zeigt. Will man den Aether destilliren, so schützt man ihn gegen Zersetzung, wenn die Erwärmung nur bis 150° und dabei durch die Flüssigkeit ein Strom trockner Kohlensäure geführt wird. Nur so wird er möglichst wenig gefärbt und frei von Fuselöl erhalten.

Der aus äthylschwefligsauren Salzen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid entstehenden Verbindung C_4H_5 ClS_2O_4 (*chlorure éthylsulfureux*) analoge lassen sich aus Methyl- und Amyl-Alkohol auch erhalten und diese sämmtlich können angewendet werden, um die Doppeläther der schwefligen Säure darzustellen. Von diesen hat der Vf. zwei untersucht.

Schwefligsaurer Methyl-Aethyläther ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmen Geruch, 1,0675 spec. Gew. bei +18°, 4,3045 Dampfdichte. 140—141°,5 C. Siedepunkt und der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_4H_5O\end{matrix}\right\}S_2O_4$, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	28,96	29,02
H	6,55	6,45
S	25,87	25,80

An der Luft nimmt dieser Doppeläther Wasser auf und haucht schweflige Säure aus, sonst vèrhält er sich chemisch wie die einfachen Aether der schwefligen Säure. Man gewinnt ihn am leichtesten durch Zersetzung von Methyloxyd-Natron mittelst des „*chlorure éthyl-sulfureux*“, indem man das bei 100° Uebergegangene einer fractionirten Destillation unterwirft. Auch bei der Einwirkung des „*chlorure*“ auf Methylalkohol während vieltägigen Kochens oder schneller in zugeschmolzenen Gefässen bei 110—120° entsteht der genannte Doppeläther, aber nur in sehr geringer Menge, weil das durch die frei gewordene Salzsäure aus dem Alkohol erzeugte Wasser zerstörend auf ihn einwirkt.

Schwefligsaurer Amyl-Aethyläther, dem vorigen analog dargestellt, muss im Kohlensäurestrom rectificirt werden und färbt sich dadurch meist schwach gelblich. Er ist eine ölartige Flüssigkeit, die bei 210—225° C. nicht ohne Zersetzung destillirt, die chemischen Eigenschaften des schwefligsauren Amyloxyds und die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\}S_2O_4$ besitzt, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	46,77	46,66
H	8,97	8,89
S	17,66	17,77

Die Bildung der genannten Doppeläther veranschaulicht sich durch folgende Gleichungen:

$$C_4H_5OClS_2O_4 \text{ und } C_2H_3O\dot{N}a = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_4H_5O\end{matrix}\right\} S_2O_4 \text{ und NaCl; ferner}$$

$$C_4H_5OClS_2O_4 \text{ und } C_{10}H_{11}O\dot{N}a = \left.\begin{matrix}C_4\ H_5\ O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\} S_2O_4 \text{ und NaCl.}$$

XIV.

Einwirkung des Kaliumamids auf organische Substanzen.

In der Voraussetzung, die bekannten Amide, namentlich organischer Verbindungen, auf einfachem Wege durch Substitution darstellen zu können, haben Landolt und Baumert (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 1) Kaliumamid in Anwendung gebracht.

Die Darstellung des zu den Versuchen erforderlichen Kaliumamids geschah auf ähnliche Art wie von Beilstein und Geuther (s. dies. Journ. LXXVI, 115), nur waren die Kolben vorher mit trocknem Ammoniakgas gefüllt. Das Kalium wurde aus einer Metallröhre in einem Klumpen in den Kolben hinabgestossen. Das Gelingen der Operation hängt hauptsächlich von dem gleichmässigen und nicht zu starken Erwärmen des Metalls ab. Zuerst, wenn das Kalium geschmolzen ist, zeigen sich blaue im durchfallenden Licht grüne Streifen und Tropfen, die sich allmählich vermehren und leicht erstarren. Wenn das auf ihnen schwimmende Kalium ganz in sie verwandelt ist, entfernt man die Wärmequelle sofort und lässt im Ammoniakstrom erkalten. Nach vollendeter Operation ist das Amid gelblichbraun oder fleischfarbig, in dünnen Schichten weiss, durchsichtig, nicht selten krystallinisch, und hat sich so bedeutend zu-

sammengezogen, dass es leicht vom Glas sich loslösen lässt. — Das schwerer schmelzbare Natrium oder eine Legirung desselben mit Kalium kann nicht so bequem und vortheilhaft in das Amid übergeführt werden.

Trotz des abweichenden äussern Ansehens von dem durch Gay-Lussac und Thénard analysirten Kaliumamid hat das der Verf. doch dieselbe Zusammensetzung KNH_2.

Chlorbenzoyl und *Kaliumamid*. Wenn man eine Entzündung vermeiden will, so dürfen beide Körper nicht direct zusammengebracht werden, sondern man löst das Chlorbenzoyl in wasserfreiem Aether und trägt das mit Aether befeuchtete Amid ein. Es bildet sich ein Brei von Krystallen, der nach Abdestillation des Aethers schnell mit kaltem Wasser von Chlorkalium, benzoësaurem Kali und Ammoniak befreit und dann mit kochendem Wasser in Lösung gebracht wird. Aus der Lösung scheidet sich ein Gemenge von Benzamid und Bibenzamid aus, die durch Wasser von einander zu trennen sind, wenn auch nicht ganz genügend. Sieht man daher von der geringen Menge Nebenproducte (benzoësaures Kali und Ammoniak) ab, so geht die Reaction so vor sich $= 3.C_{14}H_5O_2Cl$ und $3.KNH_2$ $= C_{28}H_{11}NO_4, C_{14}H_7NO_2, 3KCl$ und NH_3.

Das *Bibenzamid* krystallisirt im rhombischen System (1 + 1 axig), schmilzt bei 138° C. und verhält sich chemisch dem Benzamid sehr ähnlich. Seine Zusammensetzung ist $C_{28}H_{11}O_4N$, in 100 Th.:

			Berechnet.
C	74,47	74,65	74,66
H	4,89	4,97	4,88
N	5,89	—	6,22

Weder Chlorphenyl, noch Chloracetyl, noch die Chlor- und Jodverbindungen der Alkoholradicale wirken auf Kaliumamid so ein, dass man ein Amid erhält.

Absoluter Alkohol und *Kaliumamid* zersetzen sich sogleich unter Entwickelung reinen Ammoniakgases und Bildung von Aether-Kali. $C_4H_6O_2$ und $KNH_2 = C_4H_5KO_2$ und NH_3.

Phenyloxydhydrat wirkt wie Alkohol auf Kaliumamid, es entweicht Ammoniak und bildet sich phenylsaures Kali

in weissen Nadeln. $C_{12}H_6O_2$ und $KNH_2 = C_{12}H_5KO_2$ und NH_3.

Wasserfreie Essigsäure und *Kaliumamid* zersetzen sich in Acetamid und essigsaures Kali. Aus dem Haufwerk von Krystallen lässt sich ersteres durch kochenden Aether ausziehen und in langen Nadeln erhalten, deren Analyse zu der Formel $C_4H_5NO_2$ führte. Die Zersetzung geschieht also nach der Gleichung $2.C_4H_3O_3$ und $KNH_2 = C_4H_5NO_2$ und $\dot{K}C_4H_3O_3$.

Wasserfreie Bernsteinsäure wirkt nicht auf Kaliumamid.

Wasserfreie Milchsäure, in Aether gelöst, ist von schwacher Einwirkung, es entsteht ein wenig milchsaures Kali und entweicht Ammoniak.

Zusammengesetzte Aetherarten liefern mit Kaliumamid eine gelbe harzartige Substanz und Ammoniak, kein Aethylamin; Benzoëäther ausserdem benzoësaures Kali. Oxaläther giebt oxalsaures und oxaminsaures Kali. Schwefelsaures Aethyloxyd und oxalsaures Methyloxyd wirken auf Kaliumamid gar nicht ein.

XV.

Ueber Fibroin, Spongin, Chitin und thierischen Schleim.

Nach dem Verhalten gegen Schwefelsäure kann man die in ihrer Zusammensetzung bis jetzt noch unbekannten Proteïnstoffe und analoge Körper in mehrere Abtheilungen bringen, je nachdem sie als Zersetzungsproducte entweder nur Leucin (elastische Gewebe) oder Leucin und Glykokoll (leimgebende Gewebe) oder Leucin und wenig Tyrosin (Proteïnstoffe) oder Leucin und viel Tyrosin (Hornsubstanzen) liefern. Von diesem Gesichtspunkte aus hat G. Städeler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 12) die in der Ueberschrift genannten Stoffe einer Untersuchung unterworfen.

Das *Fibroin*, bisher als ein Bestandtheil der Seide, der Herbstfäden und des Badeschwamms betrachtet, wurde

aus gelber Rohseide gewonnen, indem diese mit 5procentiger Natronlauge kalt hingestellt, nach einiger Zeit abgepresst, ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure behandelt wurde. Es hinterblieb eine Masse von der Form der entschälten Seide, farblos und leicht zerreiblich, 42—50 p.C. von der angewandten Seide betragend, und beim Verbrennen nur eine Spur Asche hinterlassend. Sie löst sich ein wenig in verdünnten Alkalien und in kochender Essigsäure.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 4 Vol. Wasser) löste sich Fibroin leicht auf und nach 8—10stündigem Kochen mit Kalkmilch übersättigt, wurde aus der nachher mit Schwefelsäure neutralisirten Flüssigkeit unter dem beim Verdampfen sich abscheidenden Gyps Tyrosin und zwar 5 p.C. vom Fibroingehalt gewonnen; man konnte es leicht mittelst Ammoniak und kohlensauren Ammoniak vom Gyps ausziehen.

Die von Mulder angegebene Eigenschaft, dass sich aus seiner Auflösung in Alkalien beim Neutralisiren das Fibroin in fadenförmiger Gestalt ausscheide, kommt auch dem thierischen Schleim zu und der Verf. ist geneigt, den von Mulder in der Seide gefundenen Eiweissstoff für Schleim in Verbindung mit wenig Alkali zu halten. Diesem würde dann die Seide ihre Elasticität und Zähigkeit verdanken.

Das Fibroin steht nach dem Bisherigen in nächster Beziehung zur Hornsubstanz und zum Schleim.

Schleim, durch Zerreiben von Speicheldrüsen mit Glaspulver, Behandeln mit kaltem Wasser (zur Entfernung des Eiweisses) und mit etwas Essigsäure enthaltendem Wasser (zur Wegnahme des Alkalis) scheidet sich in dicken Flocken ab, die sich leicht durch Filtration trennen und durch Weingeist und Aether vom Fett befreien lassen. Er ist elastisch, fadenförmig und dem Blutfibrin sehr ähnlich. Mit Schwefelsäure liefert er mehr Tyrosin als Hornsubstanz.

Das Hühnereiweiss ist wegen seines Schleimgehalts so zähflüssig und man kann es durch Zusatz von Essigsäure dünnflüssig und filtrirbar machen.

Spongin nennt der Verf. die fadenförmige Gewebesubstanz, welche von dem Badeschwamm nach Digestion mit Salzsäure und kalter 5procentiger Natronlauge zurückbleibt. Die letztere entfernt eine zartflockige verfilzte Substanz, den jüngeren Theil des Schwamms, und hinterlässt ein Netz runder und meist glatter, spiralförmig verdickter Fäden, die leicht zerreiblich und mit belemnitenförmigen Kieselnadeln durchsetzt sind. War der Badeschwamm mit Salzsäure und nicht mit Natron behandelt, so schrumpft das Gewebe in Kupferoxyd-Ammoniak bedeutend zusammen und kann zwischen den Fingern zerdrückt werden. Diess stimmt mit Schlossberger's Beobachtung nicht überein.

Durch Behandlung mit Schwefelsäure (wie oben angegeben) des mit Natronlauge digerirten Schwamms wurden Leucin und Glykokoll, kein Tyrosin, erhalten. Darnach ist das Spongin sehr verschieden vom Fibroin und schliesst sich vielmehr dem leimgebenden Gewebe an. Es giebt aber beim Kochen mit Wasser keinen Leim, löst sich in kalter verdünnter Natronlauge nicht wesentlich, in kochender jedoch leicht, in gelinde erwärmter englischer Schwefelsäure mit bräunlicher Farbe, in kochender conconcentrirter Salzsäure und Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. farblos auf.

Ob der filzähnliche Ueberzug, der sich leicht in Natronlauge löste, mit dem Spongin identisch sei, ist nicht entschieden.

Das *Chitin* wurde aus Krebspanzern gewonnen. Nach Behandlung mit Schwefelsäure hatten sich nur die zarten Membranen gelöst, der Rest war weich fast kleisterähnlich geworden. Die Lösung gab kein krystallisirbares Product, sondern enthielt viel amorphen Zucker.

Die kleisterartige Masse wurde wiederholt mit Schwefelsäure behandelt und immer wieder hinterblieb eine stickstoffhaltige Substanz, die sich wie Chitin mit Jodwasser braunroth färbte, nach Entfernung der Säure sich milchig im Wasser suspendirte und beim Verdunsten des Wassers in durchscheinenden, schneidbaren, harten Mem-

branen auftrocknete. Diese bestanden bei 110° getroc in 100 Th. aus:

		Berechnet nach $C_{18}H_{15}NO_{12}$.
C	46,32	46,35
H	6,40	6,44
N	6,14	6,01
O	41,14	41,20

Diese Zahlen stimmen zwar nahe mit C. Schmi Formel $C_{17}H_{14}NO_{11}$ überein, aber sie sind nicht aus chen Materien erhalten, denn Schmidt's Chitin ent an 2 p.C. Asche und die älteren Darstellungsmeth liessen in dem Chitin einen stickstoffreicheren Körper erst durch siedende Schwefelsäure entfernt werden l Trotz der Bildung von Zucker ist Schmidt's Ansicht Chitin sei ein mit Proteïnsubstanz gepaartes Kohleh nicht annehmbar, da keine der aus Proteïnkörpern stehende Verbindung, wie Leucin oder Tyrosin und gleichen aufgefunden worden.

Der Verf. wirft die Ansicht hin, dass, da das C jedenfalls ein Glukosid sei, es als Paarling möglicher V das Lactamid oder Alanin oder Sarkin enthalten ($C_{12}H$ $+ C_6H_7NO_4 - 4\dot{H} = C_{18}H_{15}NO_{12}$) könne, aber den Nach von Milchsäure bei der Zersetzung — welcher minde erforderlich wäre — hat er noch nicht geliefert.

XVI.
Ueber das Xanthin.

In Folge der Beobachtung Strecker's über da ductionsproduct des Nitroguanins, welches er für iden mit Xanthin erklärt (s. dies. Journ. LXXVI, 349) hat deler noch einmal die Vergleichung des Xanthins dem Göttinger Harnstein, den Langenbeck verw vorgenommen und ist in Folge der sehr verschie Löslichkeit bei sonst gleichen Eigenschaften zu der U

zeugung gekommen, dass die aus Nitroguanin erhaltene Substanz von dem Xanthin verschieden sei. Daher nennt auch der Verf. die erstere *Guanoxanthin* (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 28).

Das Xanthin wurde dargestellt, indem man den zerriebenen Harnstein mittelst warmen Ammoniaks löste, den beim Erkalten ausgeschiedenen krystallinischen Niederschlag (eine Ammoniakverbindung) in heissem Wasser löste und mit Essigsäure versetzte. Das Xanthin schied sich in dicken weissen Flocken ab. Aus dem ammoniakalischen Filtrat wurde durch Kohlensäure noch mehr Xanthin ausgefällt und beide Portionen reinigte man wiederholt mit Ammoniak. Es stellte dann trocken weisse leicht zerreibliche Krusten dar, die zerrieben gelblich aussahen, bei 100° nichts verloren und die bekannte Zusammensetzung $C_{10}H_4N_4O_4$ hatten.

Beim Erhitzen im Glasrohr zerspringt das Xanthin unter Abgabe von etwas Feuchtigkeit wird grau und riecht wie verbrennendes Haar, dann bildet sich ein gelbes Sublimat, einige Tröpfchen und farblose Kryställchen, während viel Cyanammonium entweicht. Erhitzt man Xanthin in einem beiderseitig offenen Glasrohr, so entwickeln sich dicke weisse Dämpfe, die sich in dünner Schicht im kalten Theil des Rohrs condensiren.

Das Xanthin löst sich in 1200 Th. siedendem und 14000 Th. kaltem Wasser. Die Lösung fault im Sommer bald und riecht nach faulem Urin. Sie wird nicht gefällt durch Bleizucker und essigsaures Kupferoxyd, getrübt durch Quecksilberchlorid, schwach gefällt durch Silbernitrat.

Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. löst in der Wärme Xanthin *ohne* Gasentwickelung auf (Strecker behauptet das Gegentheil) und aus der erkaltenden Lösung scheidet sich ein schweres sandiges Pulver aus. Wird die Lösung mit Wasser und salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so erhält man einen in der Hitze löslichen Niederschlag, der sich beim Erkalten in dicken Flocken niederschlägt und aus amorpher Substanz neben zarten Nadeln besteht. — Salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd ver-

anlassen ebenfalls einen flockigen amorphen Niederschlag der aber in der Hitze noch weniger als die Silberverbindung löslich ist.

In heisser concentrirter Salzsäure löst sich Xanthin ziemlich reichlich auf und aus der erkaltenden Lösung scheidet sich die salzsaure Verbindung in schweren Körnern ab, die aus Quadratoctaëdern bestehen.

Obwohl der aus ammoniakalischer Xanthinlösung sich abscheidende Niederschlag eine Verbindung mit Ammoniak zu sein scheint, kann man eine solche Verbindung trocken nicht erhalten; vielmehr scheidet sich beim Verdunsten stets reines Xanthin in weissen Häuten ab.

Nach dem Bisherigen sind also die Eigenschaften des Xanthins bis auf die verschiedene Löslichkeit mit denen des Guanoxanthins ganz übereinstimmend, und es sind sicherlich diese beiden isomeren Körper so nahe verwandt wie die Fumarsäure und Parafumarsäure. Vielleicht gelingt die Umwandlung des einen in den andern.

Ob der von Strecker im Urin gefundene Körper wirklich Xanthin sei oder Guanoxanthin oder Hypoxanthin, scheint noch nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden.

XVII.

Ueber zwei neue Reihen organischer Säuren.

Von

Heintz.

(Aus d. Ber. d. Kgl. Pr. Academ. d. Wissensch. zu Berlin. August 1859.)

Von der Thatsache ausgehend, dass, wenn das monochloressigsaure Kali $\left(\begin{matrix} C_4H_2ClO_2 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 \Big)$ mit Wasser gekocht wird, sich Chlorkalium und eine neue Säure bildet, die

wie R. Hoffmann*) vermuthete, von Kekulé**) aber behauptet wird, mit der von Strecker und Socoloff***) aus der Hippursäure erzeugten Glykolsäure identisch ist, hoffte der Verf. bei Anwendung von Alkoholen an Stelle des Wassers neue Säurereihen gewinnen zu können. Derselbe kochte jedoch nicht etwa irgend eins der Salze der Monochloressigsäure mit den Alkoholen, weil dieselben schwer wasserfrei dargestellt werden können, und daher die Gefahr vorhanden gewesen wäre, dass dieses Wasser und nicht der Alkohol in die Zersetzung eingehen möchte, in welchem Falle voraussichtlich nur Glykolsäure entstehen könnte, sondern er stellte die Natriumalkoholate dar, löste diese in dem entsprechenden Alkohol auf und brachte nun auf zwei Aequivalente zur Darstellung des Alkoholats angewendeten Natriums ein Aequivalent Monochloressigsäure hinzu. Die Mischung erhitzte sich sehr stark und es bildete sich namentlich durch anhaltendes Erhitzen das gesammte Chlor der Monochloressigsäure in Chlornatrium um. Der Verf. hat so die Natriumverbindung des Methyl-, Aethyl-, Amyl- und Phenylalkohols diesem Zersetzungsprocesse unterworfen und in allen Fällen dieselbe Reaction beobachtet.

In der Hoffnung, mit Hülfe des Natriummethylats aus der Monochloressigsäure Milchsäure zu erhalten, hat der Verf. die Producte, welche sich bei der Einwirkung dieser Körper auf einander bilden, zuerst untersucht. Die dabei neben Chlornatrium entstehende Säure hat allerdings die Zusammensetzung der Milchsäure, ist aber sowohl von der gewöhnlichen als auch von der Paramilchsäure durchaus verschieden. Sie wird dadurch rein gewonnen, dass man nach möglichster Entfernung des Chlornatriums durch Alkohol die wässrige Lösung des Natronsalzes mit schwefelsaurem Zinkoxyd eindampft, und das gebildete Zinksalz aus dem Rückstande durch Alkohol extrahirt. Dieses Zinksalz krystallisirt aus der wässrigen

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 12.

**) Ebendas. CV, 286.

***) Ebendas. LXXX, 36.

Lösung in ausgezeichnet schönen und grossen Krystallen, deren Form näher zu untersuchen sich der Verf. vorbehält. In Wasser sind sie leicht löslich. Die Zusammensetzung derselben ist genau gleich der des paramilchsauren Zinkoxydes, welches jedoch bekanntlich nicht so schön krystallisirt. Sie wird durch die empirische Formel $C_6H_5O_5 + ZnO + 2HO$ ausgedrückt.

Aus diesem Salze gelingt es leicht, die Säure selbst darzustellen. Die wässrige Lösung desselben kann näm-durch Schwefelwasserstoffgas vollkommen vom Zink befreit werden. Die gewonnene Säure kann aber nicht von dem Wasser gesondert werden, ohne selbst zum grossen Theil verflüchtigt zu werden. Destillirt man die Flüssigkeit, so steigert sich der Kochpunkt allmählich, bis er bei 198° C. constant wird. Nun destillirt eine nicht ganz dünnflüssige, aber doch nicht eigentlich syrupartige, farblose Flüssigkeit ab, welche einen sauren, der Essigsäure etwas ähnlichen Geruch besitzt, und deren Zusammensetzung, welche durch die Analysen ermittelt worden ist, durch die Formel $C_6H_6O_6$ auszudrücken ist. Dass die Säure unverändert destillirbar ist, geht daraus hervor, dass sowohl aus dem wässrigen Destillat, als auch aus der reinen Säure das schön krystallisirbare Zinksalz wieder hergestellt werden konnte.

Sättigt man die Säure mit Baryt, so entsteht ein ebenfalls krystallisirbares Barytsalz, das noch leichter in Wasser löslich ist, als das Zinksalz, aber nicht, wie dieses, Krystallwasser aufnimmt. Es besteht aus $C_6H_5O_5 + BaO$.

Diese Säure könnte möglicher Weise Methylglykolsäure sein, der die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\C_2H_3,H\end{matrix}\right\}O_4$ angehören würde. Dann müsste sich daraus, wenn sie mit überschüssigem, in Alkohol gelösten Natronhydrat gekocht würde, glykolsaures Natron bilden. Der Versuch lehrte aber, dass dem nicht so ist, dass vielmehr aus dem erhaltenen Natronsalz das schön krystallisirende Zinksalz mit Leichtigkeit wieder erhalten werden kann. Der Verf. hat dieses so wiedergewonnene Salz analysirt, und seine Zusammensetzung unverändert gefunden.

Hiernach ist also das Methyl in der Verbindung innerhalb des Radicals enthalten, wie auch das Chlor in der Monochloressigsäure, an dessen Stelle aber bei der Bildung der neuen Säure 1 Aeq. Methyl und 2 Aeq. Sauerstoff getreten sind. Dieser Umstände willen ist es wohl kaum zu bezweifeln, dass die Säure eine einbasische ist, wie die Monochloressigsäure. Dem entsprechend enthalten die beiden bis jetzt untersuchten Salze derselben auf 6 Aeq. Kohlenstoff nur 1 Aeq. Metall, während sie neutral reagiren. Das Barytsalz verändert sogar nach einiger Zeit die rothe Farbe empfindlichen Lakmuspapiers in ein schwaches Blau. Der Verf. schlägt vor, die Säure, deren rationelle Formel hiernach $\left(\begin{matrix} C_6H_5O_4 \\ H \end{matrix}\Big\} O_2\right)$ sein würde, *Methoxacetsäure* zu nennen.

Da die Methoxacetsäure flüchtig ist, so vermuthete der Verf., dass die aus den monochloressigsauren Salzen durch Kochen mit Wasser entstehende Säure auch flüchtig sein möchte. Der Versuch hat diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Kocht man monochloressigsaures Natron anhaltend mit Wasser in einem Destillationsapparate, so geht ein saures Wasser über, das mit Baryt gesättigt durch Verdampfen ein krystallisirbares Salz liefert, welches die Zusammensetzung des glykolsauren Baryts besitzt, nämlich durch die empirische Formel $C_4H_3O_5 + BaO$ ausgedrückt werden kann. Da an der Glykolsäure die Eigenschaft der Destillirbarkeit noch nicht beobachtet worden ist, und ebenso nicht angegeben ist, dass sie sauren Geruch besitzt, obgleich man sie durch Abdampfen ihrer Lösung dargestellt hat, so vermuthet der Verf., dass die aus Hippursäure gewonnene Glykolsäure von der aus der Monochloressigsäure dargestellten verschieden ist, dass beide Säuren nur isomer sind. Er behält sich vor, diese Vermuthung durch weitere Versuche zur Gewissheit zu erheben. Sollte sie sich bestätigen, so dürfte der Name *Oxacetsäure* der passendste für die letztere Säure sein.

Behandelt man Natriumäthylat mit Monochloressigsäure, so ist die Einwirkung ebenfalls sehr heftig. Es bildet sich Chlornatrium und ein in Alkohol lösliches

Natronsalz einer organischen Säure, *Aethoxacetsäure*, aus welchem sich das Zinksalz erzeugen lässt, wie aus dem methoxacetsauren Natron. Dieses Salz in Krystalle zu verwandeln, gelang jedoch dem Verf. nicht. Er hat es nur in Gestalt eines Syrups darstellen können. Er erzeugte daraus desshalb mittelst Schwefelwasserstoff die freie Säure, die wie die Methoxacetsäure mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, und einen ähnlichen Kochpunkt hat, wie diese Säure. Merkwürdiger Weise schien er niedriger zu sein, etwa bei 190° C. zu liegen. Indessen ist der Versuch bis jetzt noch mit zu wenig Substanz ausgeführt worden, als dass er entscheidend sein könnte. Aus dieser destillirten Säure wurde das Barytsalz dargestellt, das jedoch erst, und zwar in nur sehr kleinen mikroskopischen Krystallen, krystallisirte, als die Flüssigkeit einen dicken Syrup bildete, daher nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte. Aus der Alkohollösung schlug sich dasselbe auf Zusatz von Aether in Form feiner, blättriger, perlmutterglänzender mikroskopischer Krystallchen nieder. Das so gewonnene Salz war aber nicht rein, denn es lieferte durch Glühen im Mittel 59,5 p.C. kohlensauren Baryt, während das Barytsalz der Säure $C_8H_8O_6$, die sich gebildet haben musste, nur 57,43 p.C. kohlensauren Baryt hinterlassen durfte. Der Verf. vermuthet, dass der zur Darstellung dieser Säure benutzte Alkohol nicht vollkommen wasserfrei war, und dass desshalb etwas Oxacetsäure der Aethoxacetsäure beigemengt war. Die angegebenen Versuche lassen jedoch kaum noch einen Zweifel, dass diese letztere Säure bei dem angegebenen Versuche gebildet worden ist. Der Verf. ist im Begriff, in anderer Weise die Reindarstellung der Säure zu versuchen.

Auch auf Natriumamylat wirkt die Monochloressigsäure lebhaft ein. Es bildet sich ebenfalls Chlornatrium und das Natronsalz einer gleichfalls mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säure. Der Verf. suchte die neue Säure, die *Amoxacetsäure* auf dieselbe Weise zu reinigen, wie die Methoxacetsäure. Auf Zusatz aber von schwefelsaurem Zinkoxyd zu der wässrigen Lösung des Natronsalzes fällt das Zinksalz als eine syrupartige Masse nieder, die mit

Wasser, worin sie jedoch nur schwer, nicht unlöslich ist, gewaschen werden kann.

Wird das in sehr verdünntem Alkohol gelöste Zinksalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so entsteht die freie Säure, die auf Zusatz von noch mehr Wasser zum Theil gefällt wird. Sie ist eine ölartige Flüssigkeit, die bis jetzt noch nicht näher untersucht ist. Das aus der mit den Wasserdämpfen destillirten Säure gewonnene Barytsalz ist in Wasser nur schwer löslich, weshalb es leicht gereinigt werden kann. Doch ist es nicht aus der wässrigen Lösung krystallisirbar. Denn selbst beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung bleibt es als eine weiche klebrige Masse zurück, die jedoch bei 100° C. getrocknet fest und zerreiblich wird. Die Analysen des amoxacetsauren Baryts führten zu der Formel $C_{14}H_{13}O_5 + BaO$. Die Amoxacetsäure selbst kann daher durch $C_{14}H_{14}O_6$ ausgedrückt werden.

Lässt man Natriumphenylat auf Monochloressigsäure einwirken, so geschieht dieselbe Umsetzung, wie in den anderen Fällen. Das gebildete *phenoxacetsaure Natron* kann durch Schütteln mit Wasser und Verdunsten im Wasserbade von dem überschüssigen Phenylalkohol getrennt werden. Die wässrige Lösung dieses Salzes giebt mittelst Salzsäure einen ölartigen Niederschlag, der sich in einer grossen Menge heissen Wassers auflöst, und beim Erkalten dieser Lösung sich als ein Oel wieder abscheidet. Filtrirt man aber die Flüssigkeit, wenn sie etwa 20—25° C. hat, und setzt man sie dann einer niederen Temperatur aus, so scheiden sich daraus lange, flache und sehr dünne nadelförmige Krystalle aus, die auf dieselbe Weise umkrystallisirt werden können. Diese Krystalle schmelzen schon, wenn man sie der directen Sonnenwärme aussetzt, und sind destillirbar. Die Analysen der vom Verf. dargestellten Säure lehren, dass dieselbe noch nicht rein war. Die gefundenen Zahlen liegen in der Mitte zwischen den Formeln $C_{16}H_8O_6$ und $C_{18}H_{10}H_6$. Der Verf. ist der Meinung, dass sie aus einem Gemisch dieser zwei Säuren besteht. Bekanntlich ist der nichtkrystallisirte, käufliche Phenylalkohol, der zu dem Versuche verwendet wurde, ein Gemisch von *dem eigentlichen* Phenylalkohol ($C_{12}H_6O_2$)

und dem Benzalkohol ($C_{14}H_8O_2$). Aus ersterem musste durch die Monochloressigsäure die Phenoxacetsäure $C_{16}H_8O_6$, aus letzterem die Benzoxacetsäure ($C_{18}H_{10}O_6$) entstehen. Der Verf. ist im Begriff, Versuche anzustellen, um diese beiden Säuren von einander zu scheiden.

Nach diesen Versuchen ist es keinem Zweifel unterworfen, dass die Natriumverbindungen sämmtlicher Alkohole eine analoge Wirkung auf die Monochloressigsäure äussern werden. So liefert die Reihe der Alkohole von der Formel $C_nH_{n+2}O_2$ Säuren von der Formel $C_{n+4}H_{n+4}O_6$, die Reihe der Alkohole von der Formel $C_nH_{n-6}O_2$ Säuren von der Formel $C_{n+4}H_{n-4}O_6$. Es ist aber sicher vorauszusetzen, dass auch alle übrigen alkoholartigen Verbindungen in gleicher Weise behandelt die analoge Umsetzung erleiden und zur Bildung neuer Reihen von Säuren Anlass geben werden.

Selbst wenn man die Natronsalze organischer Säuren mit Monochloressigsäure erhitzt, bildet sich Chlornatrium. Ohne Zweifel entstehen daneben ebenfalls neue organische Körper, welche der Verf. später zu studiren sich vorbehält. Bis jetzt hat er nur geschmolzenes essigsaures Natron auf Monochloressigsäure wirken lassen. Er hoffte auf diesem Wege Bernsteinsäure zu erhalten nach der Gleichung $C_4H_3ClO_4 + (C_4H_3O_3 + NaO) = ClNa + C_8H_6O_8$. Allein diese Säure hat er in den Producten der Umsetzung nicht finden können, wohl aber Oxacetsäure. Er behält sich vor den Vorgang bei dieser Umsetzung, so wie die physikalischen und chemischen Eigenschaften der entdeckten neuen Körper genauer zu studiren.

XVIII.

Zur Kenntniss der Säuren des Phosphors und Arsens.

Die nachstehenden Mittheilungen des Dr. L. Hurtzig und Dr. A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 159)

enthalten die bisher noch nicht bekannte Darstellung der Pyrophosphorsäure auf nassem Wege, eine Vergleichung der Arsensäure mit der Phosphorsäure mit Rücksicht auf die Existenz analoger Modificationen, die Beschreibung einiger neuen Silbersalze und Untersuchung der phosphorigen Säure.

Die Umwandlung der gewöhnlichen Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure knüpft sich an die alte Beobachtung von Berzelius, dass das gelbe Silbersalz $\dot{A}g_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ sich in Phosphorsäure löst und die Lösung beim Abdampfen ein in farblosen Krystallen anschiessendes, mit Wasser sogleich in gelbes Salz und freie Säure zerfallendes Salz liefern. Aehnlich war Schwarzenberg's Beobachtung, der mittelst Aether aus der syrupsdicken Lösung ein weisses Salz von der Zusammensetzung $\dot{A}g_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\dot{H}$ und ähnlichen Eigenschaften fällte (s. dies. Journ. XLVI, 251).

Die Verf. verfuhren zunächst bei der Darstellung nach Berzelius Methode und erhielten ein blättriges Salz, welches, zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet, 2,59 p.C. Wasser und 67,18 p.C. Silberoxyd enthielt, sehr abweichend von Schwarzenberg's Analyse. Sie fällten daher die Mutterlauge davon, welche beim weitern Erwärmen keine Krystalle mehr gab, mit Aether und erhielten so ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich mit Wasser nicht zersetzte, unter der Glühhitze ohne Zersetzung schmolz und die Zusammensetzung des *pyrophosphorsauren Silberoxyds* $\dot{A}g_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ hatte, in 100 Th.:

			Berechnet.
$\dot{A}g$	75,25	76,03	76,57
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	24,74	23,87	23,43

Dieses Salz zerlegte sich beim Kochen mit gewöhnlichem phosphorsauren Natron in gelbes Silbersalz und die darüber stehende Lösung fällte, wenn nicht überschüssiges phosphorsaures Natron angewandt war, Silbersalz weiss.

Diese Umsetzung erklären die Verf. so: zuerst entsteht Schwarzenberg's Salz, dessen Formel zu ver-

dreifachen ist: $2.\dot{A}g_3\overset{:\cdot:}{P}+\dot{H}_2\overset{:\cdot:}{P}$; aus diesem durch weitere Einwirkung der Wärme und überschüssiger Phosphorsäure das Pyrophosphat: $2.\dot{A}g_3\overset{:\cdot:}{P}+\dot{H}_3\overset{:\cdot:}{P}=3.\dot{A}g_2\overset{:\cdot:}{P}$ und $3\dot{H}$. [Man kann aber auch augenscheinlich die Bildung von Schwarzenberg's Salz übergehen und die directe Umbildung des in überschüssiger $\dot{H}_3\overset{:\cdot:}{P}$ gelösten gelben Silbersalzes $\dot{A}g_3\overset{:\cdot:}{P}$ in $\dot{A}g_2\overset{:\cdot:}{P}$ direct annehmen; denn die Elemente dazu sind vorhanden und die Umsetzung der Phosphorsäure in Pyrosäure kommt ja wohl doch nur auf Rechnung der hinreichend hohen Temperatur, durch welche auch ohne Anwesenheit von Silberoxyd die Pyrosäure entsteht. D. Red.]

Die nahe liegende Vermuthung, dass vielleicht durch weitere Behandlung des pyrophosphorsauren Silberoxyds mit Phosphorsäure sich metaphosphorsaures Silberoxyd bilden werde, bestätigten die Versuche nicht. Eine Auflösung des $\dot{A}g_2\overset{:\cdot:}{P}$ in *c*Phosphorsäure, lange Zeit bis 180° erwärmt, gab einen grauweissen krystallinischen Absatz von der Zusamensetzung $\dot{A}g\dot{H}\overset{:\cdot:}{P}=\dot{A}g_2\overset{:\cdot:}{P}+\dot{H}_2\overset{:\cdot:}{P}$, und die Mutterlauge davon durch Aether einen krystallinischen Niederschlag, von der Formel $\dot{A}g_4\dot{H}_5\overset{:\cdot:}{P}_5=2.(\dot{A}g_2\overset{:\cdot:}{P}+\dot{H}_2\overset{:\cdot:}{P})+\dot{H}_3\overset{:\cdot:}{P}$. Es hatte demnach, wie diess auch voraussichtlich war, die Phosphorsäure bei 180° nur so viel Wasser verloren, dass sie zum Theil in Pyrosäure übergegangen war, von welcher sich ein Antheil mit dem Silberpyrophosphat zu einem sauren Salz verband, zu einem andern Antheil war sie unverändert geblieben und hatte sich mit dem sauren Pyrophosphat — einer in der That ungewöhnlichen Verbindung — vereinigt.

Durch Behandlung des *arsensauren Silberoxyds* mit Arsensäure, auf ähnliche Weise wie beim Silberphosphat angegeben ist, konnte keine der Pyrophosphorsäure entsprechende Modification der Arsensäure erhalten werden. Wenn arsensaures Silberoxyd mehrere Tage mit Arsensäure digerirt wird, so erhält man ein weisses Krystallpulver, welches mit Alkohol rein gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, durch Wasser in braunes Salz und sich lösende Arsensäure zerlegt wird. Mit Natronlauge

zersetzt es sich ebenso, und die in Lösung gegangene Säure giebt mit Silbersalz dasselbe braune Silbersalz. Die Analyse führte zu der Formel $\dot{A}g\dddot{A}s_2$.

Phosphorige Säure in wässriger Lösung wird am zweckmässigsten durch Behandeln von 3 Aeq. krystallisirter Oxalsäure mit 1 Aeq. Phosphorchlorür erhalten. Verdampft man die Lösung neben Kalihydrat im Vacuo, so erstarrt sie zu farblosen Krystallen $\dddot{P}+3\dot{H}$, die jedoch nicht immer leicht gewonnen werden. Sie zerfliessen allmählich an der Luft, schmelzen bei 74° C. und zersetzen sich weiterhin wie bekannt.

Arsenige Säure und Phosphorchlorid, PCl_5, zerlegen sich gegenseitig in Phosphoroxychlorid und Arsenchlorür ($2\dddot{A}s$ und $3PCl_5 = 3PO_2Cl_3$ und $2AsCl_3$), selbst wenn ein Ueberschuss von arseniger Säure angewendet wird. Durch Erhitzen von Arsenchlorür und arseniger Säure bis 130° erhält man abdestillirendes Arsenchlorür und im Rückstand eine glasige Masse, der Wallace die Formel $AsClO_2 + 2\dddot{A}s$ giebt. Die Verf. haben sie nicht näher untersucht.

Wenn wasserfreie Arsensäure mit Phosphorchlorid erhitzt wird, so entstehen ebenfalls nur Phosphoroxychlorid und Arsenchlorür, indem Chlor frei wird: $2\dddot{A}s + 5PCl_5 = 2AsCl_3, 5PO_2Cl_3$ und 4Cl. Etwa vorhandene überschüssige Arsensäure bleibt in der Retorte zurück.

XIX.

Ueber die Verbindungen des Unterniobs mit Chlor und Fluor.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. königl. Acad. d. W. zu Berlin. Aug. 1859.)

Mit dem Namen *Unterniob* belegt der Verfasser die allotropische Modification des Niobs, die mit Sauerstoff

sich zu einer metallischen Säure, der Unterniobsäure, verbindet, in welcher weniger Sauerstoff als in der Niobsäure enthalten ist; diese Säure kann aber auf keine Weise durch irgend ein Mittel der Oxydation in Niobsäure verwandelt werden. Nur sehr mittelbar kann diese Umänderung auf die Weise erfolgen, dass man die Unterniobsäure in Niobchlorid verwandelt, aus welchem man durch Zersetzung vermittelst Wassers Niobsäure erhalten kann.

Mit dem Chlor, Fluor und Schwefel bildet das Unterniob Verbindungen, welche der Unterniobsäure analog zusammengesetzt sind, und sich durch diese verschiedene Zusammensetzung wesentlich von den Verbindungen des Niob unterscheiden.

Das *Unterniobchlorid* ist früher vom Verfasser unter dem Namen von Niobchlorid beschrieben worden. Die Zusammensetzung desselben wurde vermittelst Zersetzung durch Wasser gefunden, indem die erzeugte Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber, und die Unterniobsäure als solche bestimmt wurde. Ein Mittel aus zehn Versuchen ergab 48,21 Chlor und 61,83 Unterniobsäure.

Wird indessen das Unterniobchlorid in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so verwandelt es sich zwar unter Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure in Unterschwefelniob; es erzeugt sich dabei aber immer etwas Wasser, dessen Bildung nicht wahrgenommen werden kann, wenn auf dieselbe Weise Tantal- und Niobchlorid zersetzt werden. Es ist daher das Unterniobchlorid keine reine Chlorverbindung, sondern es enthält etwas Sauerstoff, selbst wenn dasselbe mit der grössten Achtsamkeit dargestellt worden ist.

Erhitzt man Unterniobchlorid daher in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff, so wird es schwarz, und es bildet sich etwas Unterschwefelniob, während Tantal- und Niobchlorid durch Schwefelkohlenstoffdampf nicht zersetzt werden. Aber es verflüchtigt sich dabei weisses Unterniobchlorid mit den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs, während Unterschwefelniob zurückbleibt. Es ist diess ein Beweis, dass es ein sauerstofffreies Unterniobchlorid giebt,

dessen Darstellung jedenfalls mit Schwierigkeiten verknüpft sein muss.

Es wird später gezeigt werden, dass der Sauerstoff der Unterniobsäure. welche durch Zersetzung des Unterniobchlorids vermittelst Wassers entsteht, sich zu dem der Niobsäure wie 3 : 4 verhält. Das sauerstofffreie Unterniobchlorid muss daher im Hundert bestehen aus

Niob	47,86
Chlor	52,14
	100,00

und seine Zusammensetzung wird durch $\text{Nb}\,\text{Cl}_3$ ausgedrückt.

Das Hydrat der Unterniobsäure löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Leichtigkeit in *Fluorwasserstoffsäure* auf, besonders wenn dieselbe rauchend ist. Die Lösung setzt aber keine Krystalle eines Fluorids ab. Erhitzt entwickelt sich aus derselben Fluorwasserstoffsäure, und behutsam zur Trockniss abgedampft, stösst die trockne Masse beim stärkeren Erhitzen und beim Glühen dicke weisse Dämpfe von Fluorid aus, und es bleibt Unterniobsäure zurück. — Die geglühte Säure löst sich zwar nicht in Fluorwasserstoffsäure auf; sie verbindet sich aber zum Theil mit derselben. Destillirt man darauf das Ganze in einer Platinretorte, und leitet die Dämpfe in Wasser, so verflüchtigt sich nur Fluorwasserstoffsäure, und das Wasser enthält keine Unterniobsäure, auch wenn man in der Retorte das Ganze bis zur Trockniss destillirt. Wird aber geglühte Unterniobsäure in einer Platinretorte mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, und setzt man dann concentrirte Schwefelsäure hinzu, so entwickeln sich schon ohne äussere Erhitzung Dämpfe von Unterfluorniob. So wie aber das Ganze erhitzt wird, so hört die Entwicklung des Unterfluorniobs vollständig auf, und es destillirt nur Fluorwasserstoffsäure über. Durch den Einfluss der Schwefelsäure wird also beim Erhitzen das Fluorid zersetzt. Es unterscheidet sich hierdurch die Unterniobsäure von der Kieselsäure, indem Fluorkiesel durch concentrirte Schwefelsäure nicht zerzetzt wird.

Das Unterniobfluorid verbindet sich wie das Tantal- und Niobfluorid mit anderen Fluormetallen. Es sind nur die mit Fluorkalium und mit Fluornatrium dargestellt worden.

Das Fluorkalium verbindet sich mit dem Unterniobfluorid zu der Verbindung $2KF + NbF_3$; welche indessen gewöhnlich mit Fluorkalium gemengt erhalten wurde. Das Fluornatrium bildet die Verbindung $NaF + NbF_3$, welche indessen immer mit $NaF + HF$ gemengt oder verbunden dargestellt wurde.

Diese Verbindungen sind im Wasser löslich; die Lösungen röthen das Lakmuspapier. Schwefelsäure bringt in ihnen keinen Niederschlag hervor; erst wenn die Lösung abgedampft und die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfängt, scheidet sich Unterniobsäure aus. Wird die Verbindung des Unterniobfluorids mit Fluorkalium im Platinlöffel geschmolzen, so bleibt sie länger im geschmolzenen Zustand unzersetzt als die analogen Tantal- und Niobverbindungen; nach langer Zeit wird sie unschmelzbar und blau. Befeuchtetes Lakmuspapier wird dann von ihr gebläut. Die Verbindung mit Fluornatrium schmilzt nicht im Platinlöffel, und wird auch nicht blau.

XX.

Ueber ein Oxysulphuretsalz von Molybdän mit Schwefelammonium.

Von

Louis Bodenstab aus Hameln.

Bei Bereitung reiner Molybdänsäure erhielt ich ein Doppelsalz von Schwefelmolybdän mit Schwefelammonium, welches Sauerstoff enthielt. Anfangs glaubte ich, es sei ein Doppelsalz eines drei- oder vierfach Schwefelmolybdäns mit Schwefelammonium, wie solche in Gmelin's Handbuche beschrieben sind. Die Farbe jedoch, noch mehr aber die Reactionen mit verschiedenen Reagentien wichen

so von jenen ab, dass ich auf Veranlassung meines verehrten Lehrers des Herrn Prof. Dr. Erdmann das Salz einer Analyse unterwarf.

Es lag eine unreine Molybdänsäure zur Reinigung vor, die mit viel Chlorammonium versetzt war. Diese wurde in Wasser und Salzsäure gelöst, die Lösung stark mit Ammoniak übersättigt und darauf Schwefelwasserstoff hineingeleitet. Das Schwefelmolybdän sollte dann durch Salzsäure ausgefällt werden. Als die Flüssigkeit stark mit Schwefelwasserstoff übersättigt war, bildeten sich kleine Krystalle von hochrother Farbe. Die anfangs gelbe Flüssigkeit hatte nun eine dunkel rothbraune Farbe angenommen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden schnell mit Ammoniak abgewaschen, zwischen Fliesspapier und später über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Sie waren vollkommen wasserfrei und zeigten trocken die Farbe des nach dem Schmelzen zerfallenen zweifach chromsauren Kalis.

Die Krystallform genau zu bestimmen, war bei der Kleinheit der Krystalle nicht möglich, sie schienen rhombische Prismen zu sein.

In kaltem Wasser ist das Salz nur ein wenig löslich, leicht in siedendem und hat die Lösung dann eine rothbraune Farbe.

Absoluter Alkohol löst nichts davon auf, ebensowenig Wasser, welches mit Chlorammonium gesättigt ist. Wird die wässrige Lösung so lange gekocht, bis kein Geruch nach Schwefelammonium mehr wahrgenommen wird, so scheidet sich beim Erkalten ein gelbes Pulver aus, das jetzt in Wasser völlig unlöslich ist.

Gegen einige Reagentien verhält es sich wie folgt.

Mit schwefligsaurem Ammoniak gekocht, färbte sich die Lösung immer dunkler. Wurden dazu einige Tropfen Salzsäure gesetzt, so entstand ein röthlicher Niederschlag, der sich bei mehr Zusatz von Salzsäure erst in einen bläulichen, nachher grauweiss werdenden verwandelte.

Mit Kali erhitzt, entwickelt sich Ammoniak.

Unterschwefligsaures Natron und Ammoniak verändert es auch in der Hitze nicht.

Wurde die wässrige Lösung mit Alkohol versetzt, so schieden sich schwarzbraune Krystalle ab. Die Flüssigkeit blieb jedoch bei mehr Zusatz von Alkohol braunroth.

Die Lösung mit Salzsäure versetzt gab einen Niederschlag von Schwefelmolybdän; es entwich aber kein Schwefelwasserstoff. Die röthlich durchs Filtrum laufende Flüssigkeit gab mit Ammoniak einen braunen Niederschlag der auch im Ueberschusse des letzteren nicht löslich war, Kali verhielt sich ebenso. Phosphorsaures Natron gab damit einen kaum merklichen Niederschlag, es trat eine graue Färbung ein.

Diese Flüssigkeit enthielt also eine Oxydationsstufe des Molybdäns und zwar Molybdänoxyd wie die beiden letzten Reagentien zeigen. Beim Molybdänoxydul wird der durch kohlensaures Natron entstandene Niederschlag durch letzteres wenig oder gar nicht gelöst. Phosphorsaures Natron bewirkt dagegen einen braunen Niederschlag.

Durch letztere Versuche war also die Gegenwart von Sauerstoff in der Verbindung dargethan; die des Ammoniaks durch Erhitzen mit Kali.

Um nun die quantitative Bestimmung dieser beiden Stoffe, so wie des Molybdäns und Schwefels zu ermitteln, verfuhr ich folgendermassen.

Den Molybdängehalt wollte ich anfangs durch gelindes Rösten der Substanz in einem bedeckten Platintiegel aus der daraus entstandenen Molybdänsäure berechnen. Die Resultate schwankten jedoch zwischen 60,04 und 62,67 p.C. Molybdänsäure. Das Mittel von vier Versuchen war 40,36 p.C. Molybdän.

Genauer liess sich das Molybdän bestimmen durch Reduction im Wasserstoffstrome zu zweifach Schwefelmolybdän. Auf diese Weise erhielt ich aus

I. 0,8635 Grm. Substanz 0,6 Grm. MoS_2=40,98% Mo.

II. 0,662 Grm. Substanz 0,459 Grm. MoS_2=41,18% Mo.

Mittel beider Versuche 41,09% Molybdän.

Um zu beweisen, dass das auf diese Weise entstandene Schwefelmolybdän wirklich MoS_2 war, wurden 0,557 Grm. desselben durch rauchende Salpetersäure gelöst und die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Sie gaben 1,6775 Grm. schwefelsauren Baryt oder 41,36% Schwefel. Für Molybdän blieben demnach 58,64%. Diese durch die betreffenden Aequivalentzahlen dividirt gaben 127 Mo. und 258 S. also gleich 1 Mo : 2 S.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde die Substanz mit Kali gekocht, das Ammoniak in Salzsäure geleitet und als Chlorammonium gewogen. Der vollständigeren Zersetzung halber wurde vor dem Erhitzen etwas Salzsäure zugesetzt.

Von 1,0245 Grm. Substanz wurden auf diese Weise 0,49 Grm. Chlorammonium = 0,1648 Grm. oder 16,08% Ammonium erhalten.

Ein anderer Versuch gab von 1,345 Grm. 0,6434 Grm. Chlorammonium = 0,2166 Grm. oder 16,10% Ammonium.

Das Mittel beider Versuche ergab 16,09% Ammonium.

Der Schwefelgehalt wurde durch Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure und Fällen der Schwefelsäure durch Chlorbaryum bestimmt.

1,1785 Grm. gaben auf diese Weise behandelt 2,459 Grm. schwefelsauren Baryt, welcher entspricht 0,3374 Grm. oder 28,65% Schwefel.

Eine zweite Bestimmung lieferte von 0,735 Grm. Substanz 1,527 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,2097 Grm. =28,53% Schwefel. Mittel von beiden ist 28,59% Schwefel.

Der Gehalt an Sauerstoff wurde durch die Differenz berechnet und beträgt demnach 14,23%.

Aus der procentischen Zusammensetzung berechnet sich das relative Verhältniss der Bestandtheile unter einander wie folgt:

	Mo.		NH_4.		S.		O.	
	1,08	:	1	:	2,17	:	2,17,	wofür man wohl
die Zahlen	1	:	1	:	2	:	2	annehmen darf.

	Gefunden.	Berechnet.
Mo	41,09	41,08
NH_4	16,09	16,07
S	28,59	28,60
O	14,23	14,26
	100,00	100,00

Man kann die Verbindung ansehen als eine Molybdänsäure, deren ein Atom Sauerstoff durch Schwefel ver-

treten ist, verbunden mit Schwefelammonium nach der Formel MoO_2S, NH_4S; oder auch als ein Zweifach-Schwefelmolybdän, verbunden mit Sauerstoff und Ammoniumoxyd: MoS_2O, NH_4O.

Die Ausbeute an diesem Doppelsalze war zu gering, als dass ich noch andere Versuche damit hätte machen können. Verschiedene Male habe ich mich später bemüht, diese Verbindung wieder herzustellen, doch gelang es mir nie wieder. Statt dessen bekam ich immer Krystalle eines Schwefelmolybdäns mit Schwefelammonium von dunkelgrüner bis schwarzer Farbe, ohne Sauerstoffgehalt.

Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand behalte ich mir vor.

XXI.
Notizen.

1) *Ueber die Gänsegalle.*

Von Heintz und Wislicenus.

(Aus d. Ber. d. Berl. Academ. d. Wissensch. August 1859.)

Die einzigen bisher vorhandenen Untersuchungen derselben rühren von Tiedemann und Gmelin und von Marsson her, lassen aber die chemische Zusammensetzung ihrer wichtigsten organischen Bestandtheile noch vollständig im Dunkeln.

Nach Abscheidung des in der Gallenflüssigkeit der Gänse enthaltenen Schleimes mit dem grössten Theile der Farbestoffe durch absoluten Alkohol, versetzten die Herren Heintz und Wislicenus die alkoholische Lösung mit Aether. Durch diesen werden die Gallensalze pflasterartig gefällt, während Fette, und zwar Glyceride vorwiegend flüssiger Fettsäuren, und ein weisser in Nadeln krystallisirender, völlig neutraler, der Einwirkung von Kalilauge und Salzsäure gleich vollkommen widerstehender Körper gelöst bleiben. Letzterer tritt nur in sehr geringer Menge auf.

Zur weiteren Reinigung des durch Aether gefällten gallensauren Salzes wurde dasselbe mehrmals mit einer concentrirten Glaubersalzlösung digerirt und gewaschen und nach dem Verdampfen im Wasserbade durch absoluten Alkohol ausgezogen. Durch wasserhaltigen Aether gefällt und längere Zeit sich selbst überlassen ging es in eine aus kleinen rhombischen, sehr zerfliesslichen Tafeln bestehende Krystallmasse über, welche jetzt frei von Schwefelsäure, Chlor und Kali war. Sie bestand der Hauptsache nach aus dem Natronsalz der Taurochenocholsäure, war aber noch mit dem Salze anderer Säuren gemengt. Eine derselben wurde für sich erhalten, als der durch basisch-essigsaures Bleioxyd in der wässrigen Lösung des Natronsalzes entstandene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und die durch Abdampfen der von dem Schwefelblei abfiltrirten alkoholischen Lösung gewonnene feste Säure mit Wasser behandelt wurde. Die Taurochenocholsäure löst sich in demselben auf, während eine der Paracholsäure in Krystallform und Reactionen durchaus ähnliche weisse Masse zurückbleibt. Ob dieselbe mit der Paracholsäure aus der Ochsengalle identisch, oder der Gänsegalle eigenthümlich ist, konnte wegen Mangel an Material nicht ermittelt werden.

Die auf oben beschriebene Weise dargestellte Taurochenocholsäure zersetzten die Herren Verf. durch Kochen mit einem grossen Ueberschusse an Barythydrat und gewannen so als die beiden Hauptspaltungsproducte *Taurin* und *Chenocholalsäure*, eine eigenthümliche, in Wasser und Aether unlösliche, schwer und dann nur in undeutlichen Formen krystallisirbare Säure, welche mit Kali ein in Wasser lösliches, mit den alkalischen Erden und den Metalloxyden nur in Alkohol einigermaassen leicht lösliche Salze giebt. Das Barytsalz bildet, aus der alkoholischen Lösung durch Aether niedergeschlagen, nach einigem Stehen kleine glänzende Krystallnadeln, deren Analyse in Vereinigung mit zwei Elementaranalysen der freien Chenocholalsäure für diese die Formel $C_{54}H_{44}O_8$ ergab. Die Chenocholalsäure ist darnach der Hyocholalsäure homolog und unterscheidet sich von dieser durch ein Mehr von C_4H_4.

Sobald sie wieder mit neuem Materiale in grösseren Mengen versehen sind, beabsichtigen die Herren Heintz und Wislicenus die vorliegende Untersuchung von Neuem aufzunehmen und nach anderen Seiten hin auszudehnen.

---

2) *Ueber Schildkrötenharn.*

Der Urin zweier Exemplare von *Testudo tabulata*, welcher von dem einen Exemplar kurz nach dem Tode, von dem andern einige Tage nach dem Absterben entnommen war, ist von H. Schiff untersucht worden (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 368).

Der Harn im ersten Falle war gelb, neutral reagirend, von 1,012 spec. Gew., hinterliess 3,3 p.C. festen Rückstand nach dem Verdampfen und dieser gab eingeäschert 41 p.C. Asche, welche nur Spuren von Phosphorsäure enthielt.

Der Harn des letztern Exemplars war sehr hell, von neutraler Reaction und enthielt einen schleimigen Bodensatz, in welchem etwas harnsaures Natron und nach dem Auskochen mit Wasser und Verbrennen des Ungelösten kohlensaurer Kalk sich befand. Das spec. Gew. des filtrirten Harns war = 1,009—1,010. Nach Liebig's Methode ermittelt betrug der Harnstoffgehalt 1,53 p.C. Durch Salzsäure fiel aus dem concentrirten Harn Hippursäure (an den Krystallen erkannt) und Harnsäure. Ausserdem fanden sich Salzsäure, Schwefelsäure, Spuren von Phosphorsäure, Kalk, Magnesia und Alkalien. Chlorzinklösung reagirte nicht.

---

3) *Ueber das Quecksilberjodid.*

Die Beobachtung Reynoso's, dass aus weingeistiger Lösung von Quecksilberjodid durch Wasser nach einiger Zeit rothes Jodid gefällt wird, hat Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 371) an einer 15 Monate lang aufbewahrten Lösung nicht beobachten können. Nicht einmal die ausgeschiedenen gelben Krystalle waren völlig in rothes Salz verwandelt. Ueberhaupt lassen sich nach dem Verf. die gelben Krystalle länger aufbewahren, als man sonst anzugeben pflegt.

XXII.
Reductions- und Oxydations-Analysen.

Von

E. Lenssen.

Die maassanalytischen Methoden werden in Fr. Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode nach den schon von Schwarz aufgestellten Principien als 1) Alkalimetrie, 2) als Oxydations- und Reductions-Analysen, 3) als Fällungsanalysen abgehandelt.

Oxydations- und Reductions-Analysen sind hiernach diejenigen Titrirmethoden, zu welchen Gay-Lussac den Grundstein gelegt hat, als er die erste chlorométrische Methode, durch die Combination des Chlorkalks zur arsenigen Säure aufstellte. Margueritte ist der Erfinder der Chamäleon-Analyse (FeO zu Mn_2O_7) 1842.

Bunsen gründete 1853 seine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit auf die Wechselwirkung von Jod zur schwefligen Säure; und neuerdings folgten noch die Zusammenstellungen von arseniger Säure zur Jodlösung, von Oxalsäure zur Chamäleonlösung.

Der erste Missgriff bei Aufstellung solcher Methoden wurde durch die Combination von saurem chromsauren Kali zum Zinnchlorür gemacht, und in der Folge erblickten noch viele Methoden das Licht der Welt, denen falsche Zusammenstellungen zu Grunde liegen, so arsenige Säure zur Chromsäure, — Antimonoxyd zur Chromsäure, — Zinnchlorid zum Eisenchlorid etc. Alle diese letztangeführten Methoden kennzeichnen sich dadurch, dass sie an und für sich niemals übereinstimmende Resultate geben, indem bei vielen die Endreaction nicht mit der nöthigen Sicherheit und Schärfe eintritt, anderntheils die Quantität des vorhandenen Wassers, oder der vorhandenen Säure Unregelmässigkeiten hervorruft, die bei Anwendung solcher Methoden zu absolut falschen Resultaten führen. Den wahren Grund dieser Erscheinungen finde ich bis dahin noch nicht klar ausgesprochen.

Die oxydirenden Agentien zerfallen in zwei Gruppen:

1) Solche, die bei Abgabe des Sauerstoffs zugleich eine *Säure* bilden, und welche ich *alkalipathische* nenne.

2) Solche, die bei Abgabe des Sauerstoffs zugleich eine *Base* bilden, die ich *acidipathische* nenne.

Von der Gruppe 1) ist der Repräsentant die *Jodlösung*. Oxydationen mit Jodlösung finden statt unter Wasserzersetzung, indem JH, eine *starke Säure*, entsteht. Der Repräsentant der Gruppe 2) ist das *übermangansaure Kali*. Oxydationen mit Uebermangansäure finden statt unter Sauerstoffabgabe, indem zugleich Manganoxydul, eine *starke Base*, entsteht.

Diese beiden Gruppen ergeben demnach bei ihrer Anwendung als Oxydationsmittel zwei höchst verschiedene Educte: Säure und Base. Soll daher der *status quo ante* bei der Jodanalyse wieder hergestellt werden, so ist die Gegenwart eines neutralisirenden Alkalis erforderlich — daher der Name „*alkalipathisches Oxydationsmittel*". Dagegen ist bei der Chamäleon-Analyse, um den *status quo ante* wieder herzustellen, die Gegenwart einer Säure erforderlich, — daher der Name „*acidipathische Oxydationsmittel*".

Von alkalipathischen Oxydationsmitteln wenden wir bis jetzt die Jodlösung und zuweilen das Chlorwasser an.

Von acidipathischen Oxydationsmitteln sind die gebräuchlichen: saures chromsaures Kali, Chamäleon, Eisenoxydlösung. — Es bleibt sich nicht gleich, welches von diesen Oxydationsmitteln zur Bestimmung eines Körpers, der in das Bereich der Oxydations- und Reductions-Analysen gehört, verwandt wird, denn

a) entsteht durch die Oxydation eine Säure, z. B. aus der arsenigen Säure die Arsensäure, so muss die Flüssigkeit neutralisirend, also alkalisch gemacht werden, und zur Oxydation können nur alkalipathische Oxydationsmittel verwandt werden.

b) Entsteht durch die Oxydation eine Base, z. B. aus dem FeO das Fe_2O_3, so muss dieselbe bei Gegenwart einer Säure vorgenommen werden, und es sind sodann auch nur die acidipathischen Oxydationsmittel anwendbar.

Alle in das Gebiet der Oxydations- und Reductions-
ıalysen fallenden Körper sind demgemäss in zwei Gruppen
theilen.

1) Bei der Oxydation in *Säuren* übergehende Körper,
elche folglich nur in *alkalischer Lösung* mit *alkalipathischen*
ydationsmitteln gemessen werden können.

$SO_2, S_2O_2, Cr_2O_3, SnO, AsO_3, SbO_3, MnO, MoO$ etc.

2) Bei der Oxydation in *Basen* übergehende Körper,
elche demgemäss in *saurer Lösung* nur mit *acidipathischen*
ydationsmitteln gemessen werden können.

FeO, Cu_2O, Hg_2O etc.

Es ist einleuchtend, dass zur Oxydation der Gruppe 1
dlösung sich eignet, zur Oxydation der Gruppe 2 Chrom-
ure, Chamäleon etc. sich nur eignet.

Verfährt man nicht nach diesem System, d. h. also
cht so, wie der ausgesprochene Charakter des oxydiren-
n Agens, und derjenige des zu bestimmenden Körpers
unbedingt verlangt, so erhält man jene schwankenden
ısichern Resultate, welche zuerst an der Streng'schen
ethode beobachtet wurden. Es trifft dieser Vorwurf
ch die Combination von chromsaurem Kali und arseni-
r Säure, — Jodlösung und Quecksilberoxydul, — Cha-
äleon und Molybdänoxydul, — Zinnchlorür und Eisen-
yd etc. — Die Ursachen dieser Erscheinung habe ich
ı einem besondern Einzelfall näher studirt und habe eine
ıturgemässe Erklärung derselben gefunden, indem ich für
ie Affinitätserscheinungen folgende Principien aufstellte:

1) Eine Säure erhöht immer die Stabilität einer Base,
nd zwar in dem Maasse wie

a) die Acidität eine grössere ist, d. h. je nachdem die Säure eine stärkere ist,

b) wie die Quantität eine steigende ist (Massenwirkung).

2) Ein Alkali erhöht immer die Stabilität einer Säure,
und zwar um so mehr, als das Alkali

a) ätzend ist,

b) der Quantität nach vorherrscht (Massenwirkung).

3) Das Wasser wirkt auf die Säuren immer in Form einer schwachen Base, namentlich durch seine Massenein-wirkung.

Ich wählte nun ein acidipathisches Oxydationsmittel und verwandte diess in saurer Lösung auf ein alkalipathisches Reductionsmittel; ich meine Chamäleonlösung und arsenige Säure.

Mn_2O_7 und AsO_3 in saurer Lösung.

Das Bestreben der Uebermangansäure*), ihren Sauerstoff an die arsenige Säure abzugeben, und das Bestreben der vorhandenen Säure (SO_3) sich mit dem dann entstehenden Manganoxydul zu verbinden, werden in Schach gehalten, durch die Affinität des Sauerstoffs zum MnO (in der Mn_2O_7) und durch das Bestreben der Säure (SO_3) sich mit der AsO_3 als Base zu vereinigen. Es sind in diesem Falle vier Affinitätsäusserungen zu berücksichtigen:

1) Affinität des Mn_2O_2 zu $O_5 = \alpha$.

2) Affinität des Mn_2O_2 zu $2SO_3 = \beta$.

3) Affinität der AsO_3 zu $SO_3 = \vartheta$.

4) Affinität des O zu $AsO_3 = \gamma$.

Die Affinitäten β und γ stehen α und ϑ conträr. Sind die Affinitäten β und γ grösser als $\alpha + \vartheta$, so findet eine vollständige Oxydation der arsenigen Säure statt; aber diess ist keineswegs der Fall. Es prävaliren vielmehr die Affinitäten $\alpha + \vartheta$. — Es gelingt jedoch, die Grösse ϑ zu verringern. (Es kann die Affinität der Säure zur AsO_3 verringert werden, indem die Flüssigkeit neutral oder nur sehr schwach sauer gemacht wird; in diesem Falle ist nämlich genug Säure vorhanden, um auf das MnO immer noch eine Affinitätsäusserung zu zeigen, jedoch keine Säure, um auf die basische AsO_3 influiren zu können.) Und in der That zeigt sich nun das höchst sonderbare Phänomen, dass eine theilweise Oxydation stattfindet, und sodann plötzlich ein Punkt eintritt, wo eine weitere Oxydation

*) Die Wirkung des Kalis in der Chamäleonlösung darf gar nicht in Anschlag gebracht werden. Es muss vielmehr die Chamäleonlösung so abgestumpft werden, dass nur freie Mn_2O_7 in derselben sich befindet.

unmöglich ist, und die 4 Affinitäten im stabilen Gleichgewicht stehen*).

In diesem Falle, wo die Säure bei der Oxydation vermindert worden, ist nicht sowohl die Affinität 𝔖 gefallen, sondern auch die, wenn auch in geringerem Maasse, von β (Massenwirkung der Säure auf das MnO). Es erklärt sich hierdurch, dass bei der unter diesen Verhältnissen stattfindenden Oxydation die vollständige Abgabe des O der Mn_2O_7 nicht möglich ist, sondern nur eine so geringe, dass das Oxyd Mn_2O_3 entsteht, welches in seinen schwach basischen Eigenschaften der in geringer Menge vorhandenen Säure entspricht.

Arsenige Säure reducirt in saurer Lösung das Chamäleon zu Manganoxyd. Die Flüssigkeit färbt sich tiefbraun. Je mehr Säure vorhanden, um so weniger zeigt Chamäleon eine Einwirkung auf AsO_3. Wird in diesem Falle noch mit Wasser verdünnt, d. h. die (Massen-) Einwirkung der Säure geschwächt, so nimmt mit der Verdünnung die Oxydirbarkeit durch Chamäleon zu. — Niemals ist aber in saurer Lösung eine vollständige Ueberführung in AsO_5 möglich.

Das Antimonoxyd verhält sich zum Chamäleon in saurer Lösung, der arsenigen Säure ganz analog.

Schon im Sommer 1857, während ich noch als Assistent am Wiesbadener Laboratorium fungirte, habe ich auf Anregung des Herrn Prof. Fresenius, das Verhalten der Chamäleonlösung zum Antimonoxyd geprüft und war zu dem Resultat gelangt, dass die Antimonoxydlösung, je saurer und auch je concentrirter sie ist, desto geringere Mengen des Oxydationsmittels braucht. Die damaligen Resultate finden sich in *Fresenius quantit. Anal.* 4. Aufl. p. 768.

10 C.C. einer mit möglichst wenig Salzsäure bereiteten Antimonoxydlösung, welche etwa 0,05 Grm. Oxyd enthielten, wurden mit 20 C.C. Salzsäure von 1,12 spec. Gew.

---

*) Die entstehende Arsensäure macht dann ihren Einfluss auf die basische AsO_3 geltend, wodurch eine weitere Oxydation derselben nicht mehr möglich ist.

verwendet dies
Oxydationsmitt
reaction als Ind
bei dieser Titrirn
säure, Salzsäure
Kessler**) hab
schon kritisch b
starker Verdünnun
wirken. Der Grund
dass durch die V
Salzsäure geschwäc
der CrO_3 in Cr_2O_3
ringert wird. Dieser
werden, dass dem W
menge ebenfalls erhö.
auf Zinnchlorür kann
werden. Bei Gegenw
sich die Affinität des
Stabilität einer starke
streben der CrO_3 zu ze
wirkt prädisponirend au
der Säure oder Abschwä
mit Wasser wird die Af
gegen nunmehr auch da
vermindert. Eine gewi
normal vor sich gehen s
solchen Verdünnung, d
enthält. Den nöthigen
er nicht an.

Was die Oxydation d
Wasser betrifft, so sucht
die Mängel der Stren
dieser Einfluss sehr va
lösungen absorbiren den
unbedeutendem Maasse.
oder sehr verdünnte Zin
Sauerstoff begieriger ein.

System in saurer Lösung gar nicht, dagegen vollständig in alkalischer Lösung von Statten gehen; und zwar letzteres desshalb, weil eben die arsenige Säure ein alkalipathisches Reductionsmittel, Jodlösung ein alkalipathisches Oxydationsmittel ist. In der That wird arsenige Säure in saurer Lösung durch Jod gar nicht, in neutraler unvollständig, in alkalischer Lösung vollständig oxydirt.

Eine neutral reagirende $\frac{1}{10}$ Normal-Arsenigsäurelösung erforderte mit Stärkekleister versetzt, zwischen 6 und 7 C.C. titrirter Jodlösung zum Eintreten der Blaufärbung, also bis zu dem Punkte, wo die vorhandenen Affinitäten zur Stabilität gelangten. — Eine eben solche Antimonoxydlösung erforderte 5—6 C.C. Jodlösung.

In beiden Fällen war zur vollständigen Oxydation, bei Gegenwart von zweifach kohlensaurem Natron, je 20 C.C. Jodlösung erforderlich. Es gelingt in dieser Weise die Affinitäten nach Zahlenwerthen auszudrücken.

Die Verwandtschaft der arsenigen Säure und diejenige des Antimonoxyds in neutralen Lösungen, überhaupt unter gleichen Verhältnissen, zum Sauerstoff verhalten sich = 6,5 : 5,6 oder = 100 : 86*).

In alkalischer Lösung gelingt die vollständige Oxydation der arsenigen Säure durch Jodlösung leicht. Folgende Affinitätsäusserungen finden dabei statt:

Die Verwandtschaft des Sauerstoffs zur AsO_3 mit Hülfe der Affinität des Alkalis zur entstehenden AsO_5, und zu dem die Affinität des entstehenden JH zum Alkali, stehen gegenüber der Verwandtschaft des O zum H.

Also 4 Factoren wirken überwiegend auf einen Factor.

Aus dem Systeme ergeben sich folgende neue voluminometrische Methoden:

1) Oxydation des Cr_2O_3 mittelst Jod in alkalischer Lösung.
2) „ „ SnO „ „ „ „ „
3) „ „ MnO „ „ „ „ „

*) Beinahe umgekehrt proportional zu ihren Atomgewichten.

1) Die Oxydation des Chromoxyds in Weinsäure und Aetznatron gelöst, gelingt mit Jodlösung leicht und vollständig. In kohlensaurer Natronlösung gelingt dieselbe dagegen nicht; da aber nur in kohlensaurer alkalischer Lösung die Amylum-Jodreaction gelingt, so hat diese Combination für die Titrirmethode keinen Werth.

2) Die Oxydation des Zinnoxyduls in alkalischer Lösung mittelst Jod gelingt sehr leicht, und es begründet sich hierauf die schärfste Zinnbestimmung, die auf volumetrischem Wege möglich ist.

Man operirt dabei am besten in folgender Weise:

Die zu untersuchende Zinnoxydulverbindung wird mit Hülfe von Salzsäure in einem gemessenen Quantum Wasser etwa $\frac{1}{4}$ Liter gelöst. -- Man bereitet sich dann eine Lösung von 1 Theil *Tartarus natronatus* und 3 Theilen wasserfreier Soda in möglichst wenig Wasser. — Das Zinnoxydul wird nun in der Art in die alkalische Lösung übergeführt, dass man etwa 10 C.C. der oben in Salzsäure gelösten Zinnlösung in die überschüssige Mischung von *Tartarus natr.* und Soda unter Umschütteln einfliessen lässt. Wenn dann die Soda vorwaltet, so erhält man das Zinnoxydul auch immer in klarer alkalischer Lösung. Ist zufällig die Soda nicht vorwaltend, so schlägt sich gern SnO nieder, was sodann schwierig wieder durch zugesetzte Soda aufzulösen ist. — Erst nachdem das Zinnoxydul sich in klarer alkalischer Lösung befindet, wird etwas Stärkekleister zugesetzt und mit Jodlösung nach bekannter Weise titrirt.

Die folgenden Analysen mögen als Belege für die Zuverlässigkeit der Methode dienen:

10 Grm. chemisch reines, abgepresstes Zinnchlorür (krystallisirt) wurden zu $\frac{1}{4}$ Liter mit Hülfe einiger Tropfen Salzsäure klar gelöst. — 10 C.C. erforderten 48,1 C.C. Jodlösung. (100 C.C. = 0,9330 Jod) entspricht 99,3 p.C. SnCl + 2 aq.*)

---

*) Aequivalent des Zinns = 59. — Durch die Combination der alkalischen Zinnoxydullösung und der Jodlösung lassen sich alle die Körper bestimmen, welche Fr. Mohr durch seine arsenige Säure und Jodlösung misst, ferner ist, so weit meine Versuche über diesen Gegenstand mir bis jetzt ein Urtheil gestatten, durch diese neue Combination eine Bestimmung des Kupfers und Bleis gegeben.

Es wurden jetzt abgewogene Mengen von metallischem nn (Bankazinn) in Salzsäure gelöst und mit Jodlösung rirt. Die Auflösung des Zinns wurde anfangs mit Hülfe niger Tropfen Platinchlorid (wie solches Streng empöhlen) bewerkstelligt. Ich erhielt dabei aber so schwanende Resultate, dass ich annehmen muss, dass die Gegenart von Platin in der Zinnoxydullösung unter Umständen ne weitergehende Wasserzersetzung hervorruft, als dem ch bildenden Zinnoxydul entsprechen soll; in Folge elcher alsdann auch Zinnchlorid sich bildet. Sollte sich ber auch das $SnCl_2$ nur vorübergehend bilden, so wird iess doch Veranlassung zu einer fehlerhaften Analyse, a. bekanntlich Zinnchlorid mit Salzsäuredämpfen flüchg ist.

Ich verfuhr desshalb in der Weise bei den Zinnbeimmungen, dass ich eine Stange reinen Bankazinns genau bwog, mit Salzsäure längere Zeit in der Wärme behanelte; die Stange sodann abspühlte, trocknete und zurückog. Die Gewichtsdifferenz gab mir die als Zinnoxydul elöste Menge Zinn an.

1,5769 Zinn waren auf diese Weise zu $\frac{1}{4}$ Liter gelöst orden*). 10 C.C. erforderten 18,4 C.C. einer Jodlösung, eren Titer mittelst AsO_3 festgestellt war (100 C.C. entprachen demgemäss 0,33851 Grm. Sn).

Obiges Bankazinn enthält also 98,75 p.C. Sn
1,25 „ As etc.

0,2785 Grm. abgepresstes, gepulvertes Chlorammoniuminnchlorür, mit Hülfe von *Tart. natr.* und NaO, CO_2 gelöst, rforderten 18,9 C.C. Jodlösung (Titer der Jodlösung mit Hülfe von AsO_3 festgestellt war: 100 C.C. 0,53944 Sn).

Die alkalische Zinnoxydullösung schlägt aus einer alkalischen Kupferoxydlösung in der Kälte Kupferoxydul nieder. Der Ueberschuss der angewandten Zinnoxydullösung ist mit Jodlösung bestimmbar. — Aus einer alkalischen Bleilösung wird durch Zinnoxydul metallisches Blei gefällt. Der Ueberschuss der angewandten Zinnoxydullösung würde mit Jod gemessen werden können. — Die analytischen Belege für diese Methoden hoffe ich in kürzester Zeit mittheilen zu können.

*) Es schied sich hierbei in geringer Menge ein schwarzbraunes schweres Pulver ab, wahrscheinlich As.

Das Doppelsalz enthält somit 36,76 p.C. Sn. Die Formel SnCl + AmCl + aq. verlangt 37,52 p.C. Sn.

0,4020 Grm. eines Doppelsalzes zweiter Darstellung erforderten 27,4 C.C. derselben Jodlösung = 36,80 p.C. Sn.

1,6602 Grm. des Doppelsalzes, was in grossen Säulen angeschossen war, wurden zu ¼ Liter gelöst. 30 C.C. der Lösung erforderten 21,6 C.C. Jodlösung (100 C.C. = 0,33851 Sn), entsprechend 36,7 p.C. Sn.

3) Die Bestimmung des Mangans in alkalischen Flüssigkeiten mittelst Jodlösung beruht auf der Voraussetzung, dass das Manganoxydul sich unter diesen Umständen zu Mangansäure oxydiren soll. Eine Lösung von Manganvitriol wurde mit *Tartarus natron.* und kohlensaurem Natron und Stärkekleister versetzt. Die zugelassene titrirte Jodlösung verschwand erst nach kurzer Zeit, und die Flüssigkeit färbte sich durch gebildetes Manganoxyd, was als alkalisches weinsteinsaures Salz gelöst blieb, so tief purpurroth, dass die Jodamylonreaction sehr bald unkenntlich wurde. Dieses und die langsame Einwirkung des Jods machen die Methode unsicher und unbrauchbar.

Die totale Oxydation der schwefligen Säure in stark sauren Lösungen ist nicht ausführbar, da sie ein alkalipathisches Reductionsmittel ist. Die Einwirkung der Jodlösung auf schweflige Säure an und für sich geht nur in höchster Verdünnung regelmässig vor sich*), weil alsdann die Einwirkung der entstehenden Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure**) durch die Massenwirkung des Wassers, was die Rolle einer schwachen Base spielt, geschwächt ist.

---

*) Es stehen sich bei diesem Processe folgende Affinitäten gegenüber: Affinität des J zum H + Affinität der SO_2 zum O gegen die Affinität des O zum H. Ist ein Alkali vorhanden, so giebt die Affinität der entstehenden Säure zum Alkali *(Affinitas praedisponens)* den Ausschlag. Ist viel Wasser zugegen, so giebt diess die Rolle der Basis übernehmend den Ausschlag. Die basische Massenwirkung des Wassers wird durch den Zusatz irgend einer Mineralsäure wi aufgehoben.

**) Da die titrirte Jodlösung immer Jodkalium enthält, so sich in der Flüssigkeit, nach dem Titriren: saures schwefel Kali, Jodkalium und Jodwasserstoff.

Die Oxydation der schwefligen Säure in alkalischer Lösung geht normal vor sich. Die SO_2 ist aber unter diesen Umständen so empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft oder den freien Sauerstoff im lufthaltigen Wasser, dass man bei analytischen Arbeiten mit derselben immer über den richtigen Titer im Umklaren ist. Die stark saure Lösung der SO_2, auch wenn letztere nur zu 4 p.M. vorhanden, wird durch freien Sauerstoff langsam oxydirt, aber unter diesen Umständen wird die Jodamylonreaction schwankend und unsicher.

10 C.C. SO_2lösung erforderten mit *Natr. bicarb.* und etwas Stärkekleister versetzt 30,2 C.C. Jodlösung. ($\dot{N}a\ddot{C}_2$ und Stärkekleister allein wurden durch den ersten Tropfen Jodlösung blau.)

10 C.C. derselben SO_2lösung + 100 C.C. Salzsäure (1,20 spec. Gew.) und $\frac{1}{2}$ Liter Wasser versetzt erforderten 29,8 und 30,0 C.C. Jodlösung (nach Abzug von 0,4 C.C., die das Wasser und die Säure allein vernichteten) = 29,4 C.C. und 29,6 C.C.

Es trat aber schon bei Zusatz von 26,0 C.C. Jodlösung eine röthlichblaue Färbung ein, die allmählich zunahm und bei Zusatz von 30 C.C. undurchsichtig wurde.

Bei der Oxydation der Oxalsäure durch Chamäleon entsteht Kohlensäure. Da Oxalsäure und Kohlensäure in gar keiner Beziehung zu einander stehen, namentlich Kohlensäure durch Reduction nicht in Oxalsäure verwandelt werden kann, so kann diese voluminometrische Combination nicht in das aufgestellte System passen. Es ist desshalb auch eine Oxydation der Oxalsäure in saurer Lösung möglich, da das entstehende Product ohne jede Affinitätsäusserung entweicht.

Zum Schluss sei mir noch eine kurze Besprechung der Streng'schen Methode gestattet. Streng wählt ein alkalipathisches Reductionsmittel, das Zinnchlorür*), und

*) Das durch Oxydation des SnO entstehende SnO_2 hat unzweifelhaft vorwiegend den Charakter einer Säure, und desshalb ist um SnO völlig in SnO_2 überzuführen die Gegenwart eines prädisponirenden Alkalis erforderlich.

verwendet diess in saurer Lösung auf ein acidipathisches Oxydationsmittel, die Chromsäure. Da die Jodamylonreaction als Indicator gewählt ist, so treten als Factoren bei dieser Titrirmethode Jodwasserstoff, Zinnoxydul, Chromsäure, Salzsäure und Wasser auf. Casselmann*) und Kessler**) haben seiner Zeit diese Zusammenstellung schon kritisch beleuchtet. Der Erstere fand, dass bei starker Verdünnung JH und CrO_3 nicht auf einander einwirken. Der Grund dieser Erscheinung ist darin zu suchen dass durch die Verdünnung die (Massen-)Wirkung der Salzsäure geschwächt wird, wodurch auch die Tendenz der CrO_3 in Cr_2O_3 und O zu zerfallen immer mehr verringert wird. Dieser Uebelstand kann in der Art corrigirt werden, dass dem Wasserzusatz proportional die Salzsäuremenge ebenfalls erhöht wird. — Die Einwirkung der CrO_3 auf Zinnchlorür kann nach zwei Richtungen hin fehlerhaft werden. Bei Gegenwart von viel Salzsäure vermindert sich die Affinität des SnO zum O (weil die Säure die Stabilität einer starken Base erhöht), während das Bestreben der CrO_3 zu zerfallen sich dann erhöht (die Säure wirkt prädisponirend auf das Cr_2O_3). Bei Verminderung der Säure oder Abschwächung derselben durch Verdünnen mit Wasser wird die Affinität der O zum SnO erhöht, dagegen nunmehr auch das Bestreben der CrO_3 zu zerfallen vermindert. Eine gewisse Grenze, wo die Zersetzung normal vor sich gehen soll, fand Casselmann bei einer solchen Verdünnung, dass die Lösung nur 1 p.C. Zinn enthält. Den nöthigen Säuregehalt der Flüssigkeit giebt er nicht an.

Was die Oxydation des Zinnoxyduls durch lufthaltiges Wasser betrifft, so sucht und findet Kessler hierin allein die Mängel der Streng'schen Methode. Es ist aber dieser Einfluss sehr variabel. Stark saure Zinnoxydullösungen absorbiren den freien Sauerstoff nur in höchst unbedeutendem Maasse. Auf neutrale oder schwach saure oder sehr verdünnte Zinnoxydullösungen wirkt der freie Sauerstoff begieriger ein. — Die Einwirkung des freien

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, 129.
**) Pogg. Ann. XCVI, 332.

Jods ist ziemlich analog derjenigen des freien Sauerstoffs. Stark saure Zinnoxydullösungen können durch Jod nur unvollständig oxydirt werden. Verdünnte schwach saure Zinnlösungen können durch Jod desshalb nicht vollständig oxydirt werden, weil eben durch den Oxydationsprocess selbst so viel neue Säure (JH) entsteht, dass wieder der vorletzte Fall eintritt. — Es muss hiernach einleuchten, dass es unmöglich ist, die Unregelmässigkeiten der Streng'schen Methode zu beseitigen, weil diese Unregelmässigkeiten eben nur die Affinitätsäusserungen derjenigen Körper sind, welche zur Streng'schen Combination gehören.

XXIII.
Ueber das Verhalten von Kali und Natron zu Salzsäure und Salpetersäure.

Von

E. H. v. Baumhauer.

Die Schwierigkeiten, welche sich der Auffindung eines Natrongehaltes im Kalisalpeter, so wie in der Potasche entgegenstellen, veranlassten mich vor längerer Zeit zu einer Reihe von Untersuchungen über das Verhalten von Kali und Natron in einem Gemenge ihrer Salze. Der Zweck der Arbeit wurde nicht vollständig erreicht, ich habe jedoch einige der erhaltenen Resultate der Naturforscher-Versammlung in Bonn 1857 mitgetheilt.

Die Untersuchungen der letzten Zeit, wodurch die merkwürdige Verschiedenheit zwischen Kali und Natron in Bezug auf ihr Verhalten zur Ackerkrume, und ihre Aufnahme in die Pflanzen so wie die verschiedene Einwirkung von Kali und Natron auf organische Stoffe bei der Entstehung von Kleesäure und Cyanverbindungen hervorgetreten ist*), geben mir Veranlassung, über meine Untersuchungen einige weitere Mittheilungen zu machen, durch welche der grosse

*) Possoz dies. Journ. LXXVI, 314.

Unterschied zwischen Kali und Natron in ihrem Verhalten zu Salzsäure und Salpetersäure dargethan wird.

Bei diesen Untersuchungen brauchte ich chemisch-reinen Kali- und Natronsalpeter, Chlorkalium und Chlornatrium. Der Kalisalpeter ist leicht durch Krystallisation rein zu erhalten. Der Natronsalpeter aber kann der kubischen Krystallform wegen nicht durch Krystallisation von Chlornatrium befreit werden. Zufolge meiner Versuche ist es sehr leicht, ihn davon zu befreien durch ein wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure; die kleinsten Spuren von Chlornatrium werden auf diese Weise in Nitrat umgesetzt. Die Chlorüre wurden rein erhalten durch Erhitzen der reinen Nitrate in einem Strome Salzsäuregas. Dass die Umsetzung vollkommen geschieht, beweist der folgende Versuch.

In einer U förmig gebogenen Röhre, die gewogen war, wurde reiner Salpeter in einem trockenen Luftstrome bis zum Schmelzen erhitzt und nach der Abkühlung wieder gewogen. Dann wurde unter fortwährendem Erhitzen trocknes Salzsäuregas durch die Röhre geführt, so lange noch rothe Dämpfe erschienen, und endlich wieder unter Erhitzen trockne Luft. Die abgekühlte Röhre wurde wieder gewogen.

0,779 NO_6Ka gaben 0,575 ClKa, berechnet 0,575.

0,5435 NO_6Na gaben 0,3745 ClNa, berechnet 0,3740.

0,618 des auf diese Weise erhaltenen Chlorkaliums wurden zu 100 C.C. aufgelöst. 10 C.C. dieser Lösung brauchten 29,45 C.C. der Silberlösung, während die Rechnung 29,36 C.C. fordert*).

*) Die Silbersolution, welche in diesen Untersuchungen gebraucht worden ist, war auf die Weise angefertigt, dass 1 C.C. davon genau übereinstimmte mit 1 Mgrm. Chlor. Die Titrirung geschah mit chromsaurem Kali; es ist hier aber eine Hauptsache, dass die Lösung nicht sauer sei, während ein geringer Ueberschuss von Alkali ebenfalls die genaue Titrirung unmöglich macht. Daher wurden immer ein oder zwei Tropfen Lakmustinctur zu der Lösung gefügt, und wenn diese roth gefärbt wurde, wie meistens der Fall war, ein Tröpfchen reines kohlensaures Natron, welches genügte, um die blaue Farbe wieder hervorzubringen. Da die Silberlösung aus neutralem salpetersauren Silber angefertigt worden war, blieb die Farbe bei

0,687 von eben so behandeltem Chlorkalium wurden 100 C.C. augelöst. 10 C.C. davon sättigten 32,75 C.C. r Silberlösung, berechnet 32,65.

0,474 aus NO_6Na erhaltenes Chlornatrium wurden zu 0 C.C. aufgelöst und 10 C.C. dieser Lösung sättigten ,8 C.C. Silberlösung, berechnet 28,76.

0,355 ebenso erhaltenes ClNa zu 100 C.C. gelöst.

5 C.C. sättigten 10,6 C.C., berechnet 10,7 C.C.

20 C.C. sättigten 43,0 C.C., berechnet 43,0 C.C.

Ich versuchte ferner, ob die Nitrate in Wasser geist und mit überschüssiger Salzsäure eingedampft, ebenso n Chlorüre umgesetzt würden. Dazu wurden im Porellantiegel die Nitrate bis zum Schmelzen erhitzt und ach der Abkühlung gewogen; dann in Wasser gelöst und nit überschüssiger Salzsäure im Wasserbade verdampft, vährend die Zufügung der Salzsäure einige Male wiederolt wurde. Dann wurde die Masse zur Trockne eingelampft, ein wenig geglüht und nach der Abkühlung im Exsiccator gewogen. Weil aber, wie die folgenden Zahlen rgeben, die Umsetzung vollständig geschehen war, so vurde das Salz von Neuem aufgelöst und eben wie früher ehandelt.

1) 1,0035 NO_6Ka gaben bei der 1. Behandlung 0,807 lKa und nach der 2. Beh. 0,739 ClKa, berechnet 0,7407.

2) 1,042 NO_6Ka gaben bei der 1. Behandlung 0,844 lKa und nach der 2. Beh. 0,7685, berechnet 0,7691.

3) 0,996 NO_6Na gaben bei der 1. Behandlung 0,7235 lNa und nach der 2. Beh. 0,684 ClNa, berechnet 0,6843.

4) 0,961 NO_6Na gaben bei der 1. Behandlung 0,6955 lNa und nach der 2. Beh. 0,660 ClNa, berechnet 0,6614.

0,1195 ClKa der Probe 2 wurden in Wasser gelöst nd sättigten 56,5 C.C. der Silberlösung, berechnet 56,7 C.C.

---

ler Zufügung der Silbersolution blau oder eher grün durch die Anwesenheit des chromsauren Kalis; der Niederschlag hat auch eine grünliche Farbe, und der Uebergang dieser Farbe in Roth ist noch besser zu sehen, als der von Gelb in Roth.

0,122 ClNa der Probe 3 wurden in Wasser gelöst und sättigten 73,8 C.C. der Silberlösung, berechnet 74,0.

Um zu sehen, ob die Umsetzung der Chlorüre in Nitrate leichter geschehe, wurden die Chlorüre in Wasser gelöst und mit überschüssiger Salpetersäure eingedampft, jedoch nur ein Mal, dann bis zum Schmelzen erhitzt und nach der Abkühlung gewogen.

1) Die ganze Quantität wurde verwendet und erhalten 1,003 NO_6Ka, berechnet 1,0035.

2) 0,649 des erhaltenen Chlorürs gab. 0,8785 NO_6Ka, berechnet 0,8792.

3) 0,562 des erhaltenen Chlorürs gab. 0,818 NO_6Na, berechnet 0,8166.

4) Die ganze Quantität Chlorür gab 0,9595 NO_6Na, berechnet 0,961.

Die schwere Umsetzung der Nitrate in Chlorüre auf nassem Wege*), verglichen mit der entgegengesetzten Umwandlung gab mir Veranlassung die Wirkung der Salzsäure auf Nitrate und der Salpetersäure auf Chlorüre, wenn sie im Aequivalent-Verhältniss auf einander wirken, zu untersuchen. Für diese Proben wurden verdünnte Lösungen von Salzsäure und Salpetersäure genommen und mittelst einer titrirten Natronlauge mit Genauigkeit der Gehalt an ClH und NO_6H bestimmt; als Mittel aus fast übereinstimmenden Resultaten fand ich, dass

1 C.C. Salzsäurelösung enthielt 98,55 Mgrm. ClH.

1 „ Salpetersäurelösung enthielt 208,16 Mgrm. NO_6H.

*) Penny (*Philosophical Transactions V, 129. 1835. p. 13*) hat die Umsetzung der Nitrate von Kali und Natron in Chlorüre und der Chlorüre von Kalium und Natrium in Nitrate gebraucht zur Bestimmung des Aequivalentgewichtes des Chlors, Kaliums und Natriums, und hat für die Umsetzung der Nitrate in Chlorüre den nassen Weg benutzt. Ich glaube, er hätte besser den trocknen Weg anwenden sollen. Die von mir mitgetheilten Versuche sind nicht mit der Genauigkeit ausgeführt, die bei der Bestimmung eines Aequivalentgewichtes nöthig ist. Ich hoffe sie aber später zu diesem Zwecke zu wiederholen. Penny fand Cl = 35,454, Ka = 39,0666, Na = 23,048, Ag = 107,07; ich habe für die Rechnung meiner Analysen, die gegenwärtig allgemein angenommenen Zahlen Cl = 35,5, Ka = 39,2, Na = 23, Ag = 108, N = 14 gebraucht.

Bei diesen Analysen wurde das Salz in einem 40 C.C. fassenden Porcellantiegel bei 160° C. getrocknet, gewogen, in Wasser gelöst und mit einer eingetheilten Bürette die Säure zugefügt. Die gemischte Lösung wurde im Wasserbade eingedampft, endlich bei 160° getrocknet. Nach der Wägung wurde das Salz in Wasser gelöst und 100 C.C. bis 10 C.C. davon zur Chlorbestimmung mit Silbersolution genommen.

5) 0,663 NO_6Ka mit 2,43 C.C. oder 1 Aeq. ClH gaben 0,6155, die Chlor-Bestimmung = 6,5 C.C.

6) 0,437 NO_6Ka mit 1,60 C.C. oder 1 Aeq. ClH gaben 0,4065, die Chlor-Bestimmung = 3,95 C.C.

7) 0,4645 NO_6Na mit 2,02 C.C. oder 1 Aeq. ClH gaben 0,413, die Chlor-Bestimmung = 6,7 C.C.

8) 0,3895 NO_6Na mit 1,70 C.C. oder 1 Aeq. ClH gaben 0,348, die Chlor-Bestimmung = 5,6 C.C.

Wenn man sowohl aus dem Verluste durch die Substitution des NO_6 durch Cl als aus der Cl-Bestimmung das Verhalten zwischen den Chlorüren und Nitraten bestimmt findet man auf 10 Aeq.

	Aus dem Verluste.				Aus der Cl-Bestimmung.			
5)	2,77	ClKa	7,23	NO_6Ka.	2,79	ClKa	7,21	NO_6Ka.
6)	2,66	„	7,34	„	2,87	„	7,43	„
7)	3,88	ClNa	6,48	NO_6Na.	3,48	ClNa	6,88	NO_6Na.
8)	3,66	„	6,34	„	3,44	„	6,86	„

Umgekehrt gaben:

9) 0,3495 ClKa mit 1,41 C.C. oder 1 Aeq. NO_6H 0,443, die Cl-Bestimmung = 4,0.

10) 0,495 ClKa mit 1,99 C.C. oder 1 Aeq. NO_6H 0,623, die Cl-Bestimmung = 6,2.

11) 0,336 ClNa mit 1,43 C.C. oder 1 Aeq. NO_6H 0,438, die Cl-Bestimmung = 6,7.

12) 0,6945 ClNa mit 3,57 C.C. oder 1 Aeq. NO_6H 0,8998, die Cl-Bestimmung = 14,8.

Wenn man auch hier aus dem Verluste durch die Substitution des Cl durch NO_6 und aus der Cl-Bestimmung das Verhältniss zwischen den Chlorüren und Nitraten auf 10 Aeq. berechnet, findet man:

	Aus dem Verluste.				Aus der Chlor-Bestimmung.			
9)	2,46	ClKa	7,84	NO_6Ka.	2,41	ClKa	7,89	NO_6Ka.
10)	2,71	„	7,29	„	2,63	„	7,37	„
11)	3,30	ClNa	6,70	NO_6Na.	3,29	ClNa	6,71	NO_6Na.
12)	3,48	„	6,52	„	3,81	„	6,49	„

Diese letzten Versuche wurden wiederholt mit dem Unterschied, dass die Nitrate und das zurückbleibende Salz nicht bei 160° C. getrocknet, sondern gelinde geglüht wurden. Aus dem ganzen Rückstand wurde das Chlor bestimmt.

13) 0,1705 ClK mit 0,69 C.C. oder 1 Aeq. NO_6H gaben 0,216, die Cl-Bestimmung 20,0 C.C.

14) 0,225 ClK mit 0,91 C.C. oder 1 Aeq. NO_6H gaben 0,286, die Cl-Bestimmung 24,7 C.C.

15) 0,424 ClNa mit 2,18 C.C. oder 1 Aeq. NO_6H gaben 0,5425, die Cl-Bestimmung 97,8 C.C.

16) 0,3425 ClNa 1,76 C.C. oder 1 Aeq. NO_6H gaben 0,4375, die Cl-Bestimmung 81,0 C.C.

Auf die früher angegebene Weise berechnet:

	Aus dem Verluste.				Aus der Cl-Bestimmung.			
13)	2,47	ClK	7,83	NO_6K.	2,47	ClK	7,83	NO_6K.
14)	2,38	„	7,68	„	2,36	„	7,64	„
15)	3,83	ClNa	6,17	NO_6Na.	3,80	ClNa	6,20	NO_6Na.
16)	3,86	„	6,14	„	3,89	„	6,11	„

Nun wurden auf diese Weise auch Chlorkalium und Chlornatrium mit 2 Aeq. Salpetersäure behandelt, wodurch sie ganz in Nitrate umgewandelt wurden.

17) 0,280 ClK mit 2,26 C.C. oder 2 Aeq. NO_6H gaben 0,3798, berechnet 0,3793.

18) 0,2405 ClK mit 1,94 C.C. oder 2 Aeq. NO_6H gaben 0,3288, berechnet 0,3288.

19) 0,7128 ClNa mit 7,33 C.C. oder 2 Aeq. NO_6H gaben 0,0348, berechnet 1,0352.

20) 0,857 ClNa mit 8,73 C.C. oder 2 Aeq. NO_6H gaben 0,809, berechnet 0,8093.

Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit der Silberlösung untersucht.

17) brauchte 0,8 C.C., auf 10 Aeq. NO_6K, waren dabei 0,06 ClK zurückgeblieben.

18) brauchte einen Tropfen, auf 10 Aeq. NO_6K waren daher 0,00 ClK zurückgeblieben.

19) brauchte 2,0 C.C., auf 10 Aeq. NO_6Na waren daher 0,08 ClNa zurückgeblieben.

20) brauchte 1,8 C.C., auf 10 Aeq. NO_6Na waren daher 0,06 ClNa zurückgeblieben.

Diese Versuche zeigen, dass 2 Aeq. Salpetersäure 1 Aeq. Chlorkalium oder Chlornatrium ganz in Nitrate umwandeln; der äusserst kleine Rückstand von Chlorür beweist in Versuchen wie diese natürlich gar nichts.

Ferner wurde eine gelinde geglühte abgewogene Menge des Nitrates mit 1 Aeq. ClH eingedampft, schwach geglüht und gewogen. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und von Neuem 1 Aeq. ClH zugefügt. Nach dem Eindampfen wurde es abermals gelinde geglüht und diese Behandlung so lange fortgesetzt, bis der Verlust anzeigte, dass alles Nitrat in Chlorür verwandelt war.

21) 0,912 NO_6K mit 3,32 C.C. oder 1 Aeq. ClH gab 0,851, von 10 Aeq. NO_6K waren 2,55 in ClK ungewandelt.

22) Rückstand von 21 mit 3,32 C.C. oder 1 Aeq. ClH gab 0,793, von 10 Aeq. NO_6K waren 5,00 in ClK umgewandelt.

23) Rückstand von 22 mit 3,32 C.C. oder 1 Aeq. ClH gab 0,747, von 10 Aeq. NO_6K waren 6,90 in ClK umgewandelt.

24) Rückstand von 23 mit 3,32 C.C. oder 1 Aeq. ClH gab 0,711, von 10 Aeq. NO_6K waren 8,41 in ClK umgewandelt.

25) Rückstand von 24 mit 3,32 C.C. oder 1 Aeq. ClH gab 0,683, von 10 Aeq. NO_6K waren 9,59 in ClK umgewandelt.

26) Rückstand von 25 mit 3,32 C.C. oder 1 Aeq. ClH gab 0,6735, von 10 Aeq. NO_6K waren 10,00 in ClK umgewandelt.

Dieser letzte Rückstand, der nach der Rechnung 0,6732 sein musste, wurde zu 100 C.C. gelöst. 5 C.C. dieser Lösung brauchten 16,3 C.C. Silberlösung, die Rechnung giebt 16,0 C.C.

Dieser Versuch wurde wiederholt.

27) 0,780 NO_6K mit 2,85 C.C. oder 1 Aeq. ClH
0,7295, von 10 Aeq. NO_6K waren 2,47 in ClK umgese

28) Rückstand 27 mit 2,85 C.C. oder 1 Aeq. ClH
0,6805, von 10 Aeq. NO_6K waren 4,87 in ClK umgese

29) Rückstand 28 mit 2,85 C.C. oder 1 Aeq. ClH
0,636, von 10 Aeq. NO_6K waren 7,04 in ClK umgeset

30) Rückstand 29 mit 2,85 C.C. oder 1 Aeq. ClH
0,605, von 10 Aeq. NO_6K waren 8,56 in ClK umgeset

31) Rückstand 30 mit 2,85 C.C. oder 1 Aeq. ClH
0,582, von 10 Aeq. NO_6K waren 9,69 in ClK umgeset

32) Rückstand 31 mit 2,85 C.C. oder 1 Aeq. ClH
0,5755, von 10 Aeq. NO_6K waren 10,00 in ClK umges

Dieser letzte Rückstand, welcher nach der Rechn
0,5757 hätte sein müssen, wurde zu 100 C.C. gelöst. 5
dieser Lösung brauchten 13,6 C.C. Silberlösung, wäh
die Rechnung 13,67 fordert.

Wir sehen hieraus, dass 1 Aeq. NO_6K 6 Mal mit 1
ClH eingedampft werden muss, um ganz in Chlorka
umgesetzt zu werden. Wir werden aber später se
dass 6 Aeq. ClH mit 1 Aeq. NO_6K eingedampft nicht
Stande sind, dieses ganz in Chlorür zu verwandeln.

Dieser Versuch wurde auch mit salpetersaurem Na
ausgeführt.

33) 0,8045 NO_6Na mit 3,50 C.C. oder 1 Aeq. ClH
0,7085, von 10 Aeq. NO_6Na waren 3,82 in ClNa umges

34) Rückstand 33 mit 3,50 C.C. oder 1 Aeq. ClH
0,6325, von 10 Aeq. NO_6Na waren 6,85 in ClNa umges

35) Rückstand 34 mit 3,50 C.C. oder 1 Aeq. ClH
0,5775, von 10 Aeq. NO_6Na waren 9,05 in ClNa umges

36) Rückstand 35 mit 3,50 C.C. oder 1 Aeq. ClH
0,551, von 10 Aeq. NO_6Na waren 10,00 in ClNa umges

Der Rückstand, welcher nach der Rechnung 0,
hatte sein müssen, wurde zu 100 C.C. gelöst; 5 C.C. di
Lösung brauchten 16,7 C.C. Silberlösung, während
Rechnung 16,72 C.C. fordert.

Die Wiederholung des Versuchs gab die folger
Resultate:

37) 0,8145 NO_6Na mit 3,55 C.C. oder 1 Aeq. ClH gab 0,716, von 10 Aeq. NO_6Na waren 3,87 in ClNa verwandelt.

38) Rückstand 37 mit 3,55 C.C. oder 1 Aeq. ClH gab 0,6415, von 10 Aeq. NO_6Na waren 6,81 in ClNa verwandelt.

39) Rückstand 38 mit 3,55 C.C. oder 1 Aeq. ClH gab 0,5875, von 10 Aeq. NO_6Na waren 8,94 in ClNa verwandelt.

40) Rückstand 39 mit 3,55 C.C. oder 1 Aeq. ClH gab 0,5615, von 10 Aeq. NO_6Na waren 10,00 in ClNa verwandelt.

Der Rückstand, der nach der Rechnung 0,5606 hätte sein müssen, wurde zu 100 C.C. gelöst und 5 C.C. dieser Lösung brauchten 17,9 C.C. Silberlösung, während die Rechnung 17,03 fordert.

Wir sehen, dass 1 Aeq. NO_6Na nur 4 auf einander folgende Abdampfungen mit 1 Aeq. ClH braucht, um ganz in Chlorür umgesetzt zu werden.

Da die so erhaltenen Resultate, bei welchen auf den Grad der Concentration keine Rücksicht genommen war, schon ziemlich gut übereinstimmende Zahlen gegeben hatten, so durfte ich hoffen, dass, wenn die Salzlösungen stets den nämlichen Grad von Concentration besässen, das Gesetz würde gefunden werden, nach welchem die Salpetersäure auf Chlorkalium und Chlornatrium und die Salzsäure auf salpetersaures Kali und salpetersaures Natron einwirken. Sehr verdünnte Lösungen schienen mir für den Zweck am passendsten, weil alles durch Messung bestimmt werden musste.

Um nun alle Rechnung unnöthig zu machen, nahm ich die Silberlösung, die, auf 1 C.C. 4,79155 Mgrm. NO_6Ag enthielt, und wovon daher 1 C.C. 1 Mgrm. Cl sättigte zur Basis für die folgenden Lösungen, die mit grosser Genauigkeit gemacht wurden

Eine von Salzsäure, die auf 1 C.C. 1,02817 ClH enthielt.

Eine von Salpetersäure, die auf 1 C.C. 1,77468 NO_6H enthielt.

Eine von Chlorkalium, die auf 1 C.C. **2,10422** ClK enthielt.

Eine von Chlornatrium, die auf 1 C.C. **1,64789** ClNa enthielt.

Eine von alpeters. Kali, die auf 1 C.C. **2,85070** NO_6K enthielt.

Eine von salpeters. Natron, die auf 1 C.C. **2,39437** NO_6Na enthielt.

Diese sechs Solutionen stimmten mit der Silberlösung überein. Die Bürette, zum Abmessen der Lösungen, war in Millimeter eingetheilt, und der Inhalt von C.C. zu C.C. mittelst Quecksilber aufs Genaueste bestimmt. Auf 400 Mm. waren ungefähr 25 C.C., daher zeigte jeder Millimeter ungefähr $\frac{1}{16}$ C.C. Die Lösungen wurden im Porcellantiegel mittelst eines Stäbchens gemengt; das Stäbchen abgespühlt und die Lösungen im Wasserbad eingedampft, nachher im Luftbade unter Aspiration bei 160° C. getrocknet. Der Rückstand wurde, nachdem sein Gewicht bestimmt war, aufgelöst und der Chlorgehalt auf die früher angegebene Weise bestimmt.

	C.C. ClK.		C.C. NO_6H.		C.C. NO_6Ag.
41)	20	mit	10	brauchten	12,25
42)	20	„	10	„	12,25
43)	10	„	10	„	12,25
44)	10	„	10	„	2,2
45)	10	„	15	„	0,1
46)	10	„	15	„	0,1
	C.C. ClNa.				
47)	20	„	10	„	13,4
48)	20	„	10	„	13,3
49)	10	„	10	„	3,65
50)	10	„	10	„	3,6
51)	10	„	15	„	1,0
52)	10	„	15	„	1,0

	C.C. NO_6K.		CC. ClH.		C.C. NO_6Ag.	ClK.	NO_6K.
53)	20	mit	10	brauchten	3,2	1,6	8,4
54)	20	„	10	„	3,0	1,5	8,5
55)	10	„	10	„	2,2	2,2	7,8
56)	10	„	10	„	2,5	2,5	7,5
57)	10	„	10	„	2,25	2,25	7,75
58)	10	„	10	„	2,25	2,25	7,75
59)	10	„	20	„	3,4	3,4	6,6
60)	10	„	20	„	3,5	3,5	6,5
61)	10	„	20	„	3,75	3,75	6,25
62)	10	„	20	„	3,4	3,4	6,6
63)	10	„	20	„	3,4	3,4	6,6
64)	5	„	15	„	2,3	4,6	5,4
65)	5	„	15	„	2,6	5,2	4,8
66)	5	„	15	„	2,5	5,0	5,0
67)	5	„	15	„	2,5	5,0	5,0
68)	5	„	20	„	2,75	5,5	4,5
69)	5	„	20	„	2,9	5,8	4,2
70)	5	„	20	„	2,8	5,6	4,4
71)	5	„	20	„	2,7	5,4	4,6
72)	5	„	25	„	3,2	6,4	3,6
73)	5	„	25	„	3,2	6,4	3,6
74)	5	„	25	„	3,3	6,6	3,4
75)	5	„	25	„	3,3	6,6	3,4
76)	3	„	18	„	2,3	7,7	2,3
77)	3	„	18	„	2,35	7,8	2,2
78)	3	„	18	„	2,2	7,3	2,7
79)	3	„	18	„	2,3	7,7	2,3
80)	3	„	21	„	2,55	8,5	1,5
81)	3	„	21	„	2,55	8,5	1,5
	C.C. NO_6Na.					ClNa.	NO_6Na.
82)	20	„	10	„	4,0	2,0	8,0
83)	10	„	10	„	3,8	3,5	6,5
84)	10	„	10	„	3,5	3,5	6,5
85)	10	„	10	„	3,5	3,5	6,5
86)	10	„	20	„	6,0	6,0	4,0
87)	10	„	20	„	5,9	5,9	4,1
88)	10	„	20	„	6,0	6,0	4,0
89)	5	„	15	„	3,7	7,4	2,6
90)	5	„	15	„	3,8	7,6	2,4
91)	5	„	20	„	4,15	8,3	1,7
92)	5	„	20	„	4,2	8,4	1,6
93)	5	„	25	„	4,45	8,9	1,1
94)	5	„	25	„	4,5	9,0	1,0
95)	3	„	18	„	2,9	9,7	0,3
96)	3	„	18	„	2,85	9,5	0,5
97)	3	„	18	„	2,9	9,7	0,3

Der Rückstand enthielt also auf 10 Aeq.

	C.C. NO_6Na.		C.C. ClH.		C.C. NO_6Ag.	ClNa.	NO_6Na.
98)	3	mit	21	brauchten	3,0	10,0	0,0
99)	3	„	21	„	3,0	10,0	0,0
	C.C. ClK.		C.C. NO_6H.		C.C. NO_6Ag.	Aeq. ClH.	
100)	30	„	5	„	25,7	8,6	
101)	30	„	5	„	25,7	8,6	
102)	25	„	5	„	20,7	8,6	
103)	25	„	5	„	20,8	8,4	
104)	20	„	5	„	16,1	7,8	
105)	20	„	5	„	16,0	8,0	
106)	15	„	5	„	10,7	8,6	
107)	15	„	5	„	11,1	7,8	
108)	10	„	5	„	6,1	7,8	
109)	10	„	5	„	6,0	8,0	
110)	10	„	10	„	2,2	7,8	
111)	10	„	10	„	2,2	7,8	
112)	10	„	15	„	0,1	6,6	
113)	10	„	15	„	0,1	6,6	
	C.C. ClNa.						
114)	30	„	5	„	26,6	6,8	
115)	30	„	5	„	26,6	6,8	
116)	25	„	5	„	21,9	6,2	
117)	25	„	5	„	21,8	6,4	
118)	20	„	5	„	16,9	6,2	
119)	20	„	5	„	16,8	6,4	
120)	15	„	5	„	11,6	6,8	
121)	15	„	5	„	11,7	6,4	
122)	10	„	5	„	6,8	6,4	
123)	10	„	5	„	6,8	6,4	
124)	10	„	10	„	3,8	6,2	
125)	10	„	10	„	3,7	6,3	
126)	10	„	15	„	0,9	6,1	
127)	10	„	15	„	1,0	6,0	
	C.C. NO_6K.		C.C. ClH.			Aeq. NO_6H.	
128)	25	„	5	„	1,7	3,4	
129)	25	„	5	„	1,7	3,4	
130)	20	„	5	„	1,56	3,1	
131)	20	„	5	„	1,65	3,3	
132)	15	„	5	„	1,44	2,9	
133)	15	„	5	„	1,44	2,9	
134)	10	„	5	„	1,49	3,0	
135)	10	„	5	„	1,47	2,9	
136)	5	„	5	„	1,12	2,2	
137)	5	„	5	„	1,12	2,2	

(100–127) 10 Aeq. Salpetersäure hatten verjagt.

(128–137) 10 Aeq. Salzsäure hatten verjagt.

C.C. NO_6Na.		C.C. ClH.		C.C. NO_6Ag.	Aeq. NO_6H.
25	mit	5	brauchten	2,27	4,5
25	„	5	„	2,26	4,5
20	„	5	„	2,22	4,4
20	„	5	„	2,21	4,4
15	„	5	„	2,12	4,2
15	„	5	„	2,15	4,3
10	„	5	„	1,95	3,9
10	„	5	„	1,70	3,4
5	„	5	„	1,67	3,3
5	„	5	„	1,65	3,3

10 Aeq. Salzsäure hatten verjagt.

C.C. NO_6H.		C.C. ClH.		C.C. HO_2K.		C.C. NO_6Ag.	C.C. ClK.		C.C. NO_6K.
10	mit	5	mit	10	brauchten	1,1	1,1	und	8,9
10	„	5	„	10	„	1,2	1,2	„	8,8
10	„	10	„	10	„	1,9	1,9	„	8,1
10	„	10	„	10	„	1,9	1,9	„	8,1
10	„	15	„	10	„	2,5	2,5	„	7,5
10	„	15	„	10	„	2,5	2,5	„	7,5
5	„	10	„	5	„	1,7	3,4	„	6,6
5	„	10	„	5	„	1,7	3,4	„	6,6
5	„	15	„	5	„	2,25	4,5	„	5,5
5	„	15	„	5	„	2,25	4,5	„	5,5
5	„	20	„	5	„	2,7	5,4	„	4,6
5	„	20	„	5	„	2,8	5,6	„	4,4
5	„	25	„	5	„	3,35	6,7	„	3,3
5	„	25	„	5	„	3,35	6,7	„	3,3
				C.C. HO_2Na.			C.C. $ClNa$.		C.C. NO_6Na.
10	„	5	„	10	„	1,8	1,8	„	8,2
10	„	5	„	10	„	1,8	1,8	„	8,2
10	„	10	„	10	„	3,2	3,2	„	6,8
10	„	10	„	10	„	3,2	3,2	„	6,8
10	„	15	„	10	„	4,5	4,5	„	5,5
10	„	15	„	10	„	4,5	4,5	„	5,5
5	„	10	„	5	„	2,85	5,7	„	4,3
5	„	10	„	5	„	2,85	5,7	„	4,3
5	„	15	„	5	„	3,8	7,6	„	2,4
5	„	15	„	5	„	3,75	7,5	„	2,5
5	„	20	„	5	„	4,2	8,4	„	1,6
5	„	20	„	5	„	4,3	8,6	„	1,4
5	„	25	„	5	„	4,45	8,9	„	1,1
5	„	25	„	5	„	4,45	8,9	„	1,1

Der Rückstand enthielt also auf 10 Aeq.

	C.C. ClK.		C.C. ClNa.		C.C. NO_6H.		C.C. NO_6Ag.	Aeq. ClH.
176)	20	mit	0	mit	10	brauchten	12,1	7,9
177)	19	„	1	„	10	„	11,9	8,1
178)	18	„	2	„	10	„	12,1	7,9
179)	17	„	3	„	10	„	12,1	7,9
180)	16	„	4	„	10	„	12,0	8,0
181)	15	„	5	„	10	„	12,0	8,0
182)	14	„	6	„	10	„	12,1	7,9
183)	13	„	7	„	10	„	12,0	8,0
184)	12	„	8	„	10	„	12,2	7,8
185)	11	„	9	„	10	„	11,9	8,1
186)	10	„	10	„	10	„	12,0	8,0
187)	9	„	11	„	10	„	12,2	7,8
188)	8	„	12	„	10	„	12,4	7,6
189)	7	„	13	„	10	„	12,5	7,5
190)	6	„	14	„	10	„	12,5	7,5
191)	5	„	15	„	10	„	13,1	6,9
192)	4	„	16	„	10	„	13,0	7,0
193)	3	„	17	„	10	„	13,1	6,9
194)	2	„	18	„	10	„	13,5	6,5
195)	1	„	19	„	10	„	13,55	6,45
196)	0	„	20	„	10	„	13,6	6,4

(180–193: 10 Aeq. NO_6H hatten verjagt.)

Aus diesen Versuchen können wir folgende Schlüsse ziehen:

1) Dass die Umwandlung der Chlorüre in Nitrate viel leichter ist, als die der Nitrate in Chlorüre (1—4).

2) Dass, wenn 1 Aeq. ClH auf 1 Aeq. NO_6K einwirkt, die Umwandlung wahrscheinlich nach der Formel

$$5NO_6K + 5ClH = 4NO_6K + ClK + NO_6H + 4ClH,$$

vielleicht auch

$$4NO_6K + 4ClH = 3NO_6K + ClK + NO_6H + 3ClH$$

stattfindet.

Vergleichen wir unsere Analysen, dann finden wir dass auf 10 Aeq. Rückstand dieser Umwandlung an ClH ist gefunden:

5)	2,77	Aeq.
6)	2,66	„
21)	2,55	„
27)	2,47	„
55)	2,2	„
56)	2,5	„

57) 2,25 Aeq.
58) 2,25 „
136) 2,2 „
137) 2,2 „

Obgleich die meisten Analysen zu Gunsten der zweiten Formel sprechen, die 2,5 Aeq. fordert, während die erste 2,0 Aeq. ClK fordert, glaube ich doch mit Rücksicht auf die übrigen Analysen die erste Formel für die wahre halten zu müssen.

3) Dass, wenn 1 Aeq. ClH auf 1 Aeq. NO_6Na einwirkt, die Umwandlung stattfindet nach der Formel

$$3NO_6Na + 3ClH = 2NO_6Na + ClNa + NO_6H + 2ClH.$$

In unseren Proben haben wir auf 10 Aeq. Rückstand gefunden:

7) 3,55
8) 3,66
33) 3,82
37) 3,87
83) 3,5
84) 3,5
85) 3,5
146) 3,3
147) 3,3

während die Formel 3,3 fordert.

4) Dass der Rückstand der Umwandlung keinen Unterschied zeigt, ob man 1 Aeq. ClH mit 1 Aeq. NO_6K oder NO_6Na oder 1 Aeq. NO_6H mit 1 Aeq. ClK oder ClNa behandelt hat. Durch die Einwirkung von 10 Aeq. NO_6H auf 10 Aeq. ClK und 10 Aeq. ClNa sind zurückgeblieben:

9) 2,46	Aeq.	ClK.	11) 3,30	Aeq.	ClNa.
10) 2,71	„	„	12) 3,48	„	„
13) 2,47	„	„	15) 3,83	„	„
14) 2,35	„	„	16) 3,86	„	„
43) 2,25	„	„	49) 3,65	„	„
44) 2,20	„	„	50) 3,60	„	„
110) 2,20	„	„	124) 3,80	„	„
111) 2,20	„	„	125) 3,70	„	„

5) Dass diese Resultate auch erhalten werden, wenn die Salpetersäure und Salzsäure im Verhältniss von 1 Aeq.

auf 1 Aeq. zusammengebracht, und diese 2 Aeq. dann mi
1 Aeq. Kali- oder Natron-Hydrat eingedampft werden.

Die Proben zeigen aber, dass, wenn 10 Aeq. NO_6
und 10 Aeq. ClH zusammengebracht und mit 10 Ae
HO_2K oder HO_2Na eingedampft werden, im Rückstan
sich finden:

150) 1,9 Aeq. ClK. 164) 3,2 Aeq. ClNa.
151) 1,9 „ „ 165) 3,2 „ „

Es können daher als allgemeine Formeln angenomm
werden:

$$5NO_6{K \atop H} + 5Cl{H \atop K} = {4NO_6K + ClK + NO_6H + ClH \text{ oder} \atop 4NO_6K + ClK + NOCl_4 + 5HO}$$

$$3NO_6{Na \atop H} + 3Cl{H \atop Na} = {2NO_6Na + ClNa + NO_6H + ClH \text{ oder} \atop 2NO_6Na + ClNa + NO_3Cl_2 + 3HO.}$$

6) Dass, wenn 1 Aeq. Salpetersäure auf mehrere Ae
ClK oder ClNa einwirkt, die Einwirkung immer so geschie
dass 5 Aeq. Salpetersäure 4 Aeq. salpetersaures Kali u
3 Aeq. Salpetersäure 2 Aeq. salpetersaures Natron geb
wie gross die Zahl der Aeq. ClK oder ClNa auch sei; d
Proben 100—111 und 114—125 beweisen es genügen
für die Proben 112, 113, 126, 127 ist diese Formel nic
zu gebrauchen, weil auf 1 Aeq. NO_6H nur $\frac{4}{5}$ Aeq. Cl
oder ClNa gegeben wurden.

7) Obgleich die Proben 128—147 das Gegentheil
beweisen scheinen, glaube ich, dass es eben so ist, we
1 Aeq. ClH auf mehrere Aeq. NO_6K oder NO_6Na einw
ken, nämlich dass 5 Aeq. ClH nur 1 Aeq. ClK und 3 Ae
ClH nur 1 Aeq. ClNa bilden können. Die Ursache ab
warum in den Versuchen bei der Vermehrung der Ae
Nitrat die nämliche Quantität Salzsäure mehr von die
Nitrat in Chlorür verwandelt, muss man, wie ich glaube, de
Unterschiede in der Löslichkeit zwischen den Nitraten u
Chlorüren zuschreiben. Beim Eindampfen bei 100°
werden die Chlorüre krystallisiren, während die Nitr
noch in Lösung bleiben; der krystallisirte Theil des Sal
ist natürlich der Wirkung entzogen. Dieser Ursache i
es auch zuzuschreiben, dass in fast allen Proben die Qua
tität der Chlorüre zu hoch gefunden wurde, und dass d
Analysen keine völlige Uebereinstimmung gegeben hab

8) Wenn auf 1 Aeq. Chlorür oder Nitrat mehr als Aeq. NO_6H oder ClH wirken, so müssen wir annehmen, ss erstens die Wirkung geschieht nach der unter 5 an-gebenen Formel. Die überschüssige Säure wirkt von euem auf den ungebrauchten Theil nach dieser Formel in u. s. w., woraus sich die Schwierigkeit erklären lässt, ie Nitrate durch Salzsäure in Chlorüre zu verwandeln.

9) Aus den Proben 176—196 scheint sich zu ergeben, ss, wenn Salpetersäure auf ein Gemenge von ClK und lNa einwirkt, die Einwirkung der Salpetersäure erst auf lK erfolge, und dass, so lange noch auf 1 Aeq. NO_6H och 1 Aeq. ClK vorhanden ist, nur das ClK nach der nter 5 angegebenen Formel umgesetzt wird und das ClNa usser Wirkung bleibt; von der Probe 176—186 ist die urch 10 Aeq. Salpetersäure verjagte Quantität stets 8. on 178 ab fängt die Quantität an sich zu vermindern, eil es auf 10 Aeq. NO_6H keine 10 Aeq. ClK mehr giebt.

10) Ob bei den Kalisalzen die Entstehung der Ver-indung $NOCl_4$ und bei den Natronsalzen die der Verbin-ng NO_2Cl_2 anzunehmen sei, würde durch zu diesem wecke unternommene Versuche bewiesen werden.

Dass bei der Einwirkung von Salzsäure und Salpeter-äure auf die Nitrate und Chlorüre des Kalium und Na-ium ein bestimmter Unterschied besteht, haben meine ntersuchungen vollkommen bewiesen. Mir scheint die rtsetzung dieser Untersuchungen sowohl mit anderen sen als mit anderen Säuren von grosser Wichtigkeit, eil, so viel mir bekannt, in dieser Richtung noch keine ntersuchungen ausgeführt sind, und das Mitgetheilte eitere Aufschlüsse über das Verhalten der Säuren in egenwart mehrerer Basen hoffen lässt.

Obgleich ich, was die Sulfate betrifft, nur wenige Ver-che angestellt habe, so kann ich doch schon mit Ge-issheit mittheilen, dass die meisten Sulfate, so wie von Kali, Natron, Baryt, Strontianerde und Magnesia, in einem Strome von Salzsäure erhitzt, in Chlorüre verwandelt wer-den, aus welcher Umwandlung die Industrie vielleicht grosse Vortheile ziehen kann. Daneben ist es mir vor-gekommen, dass wenn 1 Aeq. schwefelsaures Kali mit 1

oder mehreren Aeq. Salzsäure oder Salpetersäure abgedampft und der Rückstand scharf getrocknet wird, ein Gemenge zurückblieb von doppeltschwefelsaurem Kali und Chlorkalium oder salpetersaurem Kali im Verhältniss von

$$SO_4K + SO_4H + {Cl \atop NO_6} K,$$

während bei dem schwefelsauren Natron ein ganz anderes Verhalten gefunden wird.

XXIV.

Beiträge zur Kenntniss krystallisirter Schlacken.

Von

Dr. Ferdinand Bothe.

In einer Sammlung von Hüttenproducten, welche der unter meiner Leitung stehenden Provinzial-Gewerbeschule in Saarbrücken durch Schenkung überwiesen wurde, befinden sich verschiedene Schlacken in so gut ausgebildeten Krystallen, dass mir eine nähere Untersuchung derselben nicht ohne Nutzen schien. Da die Resultate dieser zur Vervollständigung der Materials über die künstliche Bildung der Mineralien dienen können, so übergebe ich sie hiermit der Oeffentlichkeit.

No. 1. *Hohofenschlacke von der Bettinger Schmelze bei Lebach.*

Dieselbe ist durch und durch krystallinisch und an einigen Stellen mit deutlich ausgebildeten Krystallen bis zu ½ Zoll Länge besetzt. Dieselben gehören dem Tetragonalsystem an und zeigen vorherrschend ∞P und oP, mit leichter Abstumpfung der Kanten durch ∞P∞, P und P∞. Die Endfläche oP ist häufig sehr flach gewölbt, und zeigt dann die Diagonallinien und eine quadratische Streifung, den basischen Pyramidenkanten entsprechend. Der

Glanz ist fettartig, die Farbe hellrehbraun; zu Messungen sind die Flächen nicht geeignet. Eine kleinere Höhlung eines grösseren Schlackenstückes war mit vollkommen ausgebildeten, vielflächigen, gut spiegelnden kleineren Krystallen von 1—2 Mm. Länge und ungefähr 1 Quadr.-Mm. drusenartig ausgekleidet und lieferte das Material für die nachstehende Untersuchung.

Krystalle tetragonal, kurze Säulen ∞P, oP; weniger hervortretend ∞P∞, P, P∞, eben noch sichtbar ∞Pn.

Winkel.	Berechnet.	Gemessen.
∞P : ∞P	—	90°.
∞P : ∞P∞	—	135°.
∞P : P	—	123° 12′.
oP : P	—	146° 29′.
∞P∞ : P∞	—	114° 45′.
oP : P∞	—	155° 18′.
P : P	66° 43′.	—
P∞ : P∞	49° 27′.	—

Axenverhältniss P = a : b : c = 1 : 1 : 0,46656.

Spaltbarkeit nicht hervortretend, Härte fast = 6; specifisches Gewicht = 2,908. Der Glanz glasartig, durchsichtig bis durchscheinend, Farbe wechselnd, nämlich am Fusse rehbraun, undurchsichtig, in der Mitte grünlichgelb, fast ganz durchsichtig, am freien Ende hell topasfarbig, leicht wolkig. Vor dem Löthrohr schwierig zu dunkelgrünem Glas schmelzend, von Soda langsam auflösbar.

Concentrirte Salzsäure griff nur das feingepulverte, in dieser Form schneeweiss aussehende Material an; die Masse gelatinirte langsam und unvollständig und entwickelte Schwefelwasserstoff in geringer Menge.

Die Analyse ergab, bezogen auf die bei 100° getrocknete Probe:

			Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	38,41		20,485	
Thonerde	14,19		6,645	6,759 R̈
Eisenoxyd	0,38		0,114	
Kalk	(40,25)	39,515	11,290	
Magnesia	1,46		0,784	
Eisenoxydul	2,65		0,590	13,049 Ṙ
Manganoxydul	Spur			
Kali	2,27		0,385	
Schwefel	0,42			
Phosphor	0,10			
	99,395			

Wird der Schwefel als an Calcium gebunden angenommen, so enthielt die Schlacke 0,945 p.C. Schwefelcalcium, und die äquivalente Menge Kalk = 0,735 ist von der oben gegebenen Zahl 40,25 in Abrechnung zu bringen, so dass der Gehalt an Calciumoxyd auf 39,515 p.C. sinkt.

Aus dem Sauerstoffverhältniss

$$\dddot{Si} : \dddot{\bar{R}} : \dot{R}$$
$$20{,}485 : 6{,}759 : 13{,}049$$

berechnet sich, sofern von dem geringen Ueberschuss an Kieselsäure, ingleichen von dem Gehalt an Schwefelcalcium und Phosphor (?) abgesehen wird, die Formel

$$2\left\{\begin{matrix}\dot{Ca}_3\\ \dot{Mg}_3\\ \dot{Fe}_3\\ \dot{K}_3\end{matrix}\right\}\dddot{Si}+\left\{\begin{matrix}\dddot{\bar{Al}}\\ \dddot{\bar{Fe}}\end{matrix}\right\}\dddot{Si},$$

und es ist dem entsprechend die Schlacke eine Humboldtilith-Schlacke; mit um so grösserem Rechte, als die Grundpyramide in ihren Axenwerthen und Winkelgrössen ziemlich genau mit der Messung Fonseca's übereinstimmt.

Die Beschickung der Bettinger Oefen bestand zu der Zeit, als die beschriebene Schlacke fiel, aus einer Gattirung von thonigem Rotheisenstein aus dem Hochwald; kalkigem, mit Adern eines dolomitischen Kalksteins durchzogenen, dessgleichen; dem thonigen Sphärosiderit von Lebach, welcher durch seine Einschlüsse von Sauriern, Fischen, Krebsen (*Sampsonyx fimbriatus*) und Farren den Paläontologen rühmlichst bekannt ist; den Kalksteinen des Hochwaldes und Holzkohlen, bei Anwendung kalten Windes.

Gegenwärtig, wo der Betrieb der Oefen auf Coak gestellt ist, fallen Schlacken ähnlicher doch mehr steiniger Art, zum Theil sehr vollständig krystallisirt, und derartige sind es, welche K. C. von Leonhard von Dr. Jordan hierselbst erhielt und in seinem neueren Werke „Hüttenerzeugnisse etc." erwähnt.

No. 2. *Frischschlacke vom Hüttenwerke Dillingen bei Saarlouis.*

Dieselbe erscheint als ein lockeres Haufwerk kleinerer Krystalle, von denen die äusseren bei geringem Glanze eine fast bleigraue Farbe, die inneren hingegen einen vortrefflichen Glanz und rein eisenschwarze Farbe zeigen. Diese Farbendifferenz rührt von einem leichten, hauchartigen Ueberzuge her, welcher sich unter dem Mikroskop als eine oberflächliche Anätzung der glatten Aussenseite der Krystalle darstellt, und vielleicht mit dem geringen Chlorgehalt der Masse im Zusammenhange steht.

Die Krystalle entsprechen der Form des Chrysolith; die rhombische Säule ∞P und das Brachydoma $2P\breve{\infty}$ sind am hervortretendsten und oft so eigenthümlich ausgebildet, dass die Combination nahezu der vierseitigen Pyramide mit sich rechtwinklig schneidenden basischen Kanten gleicht. Ausserdem treten auf:

$$0P;\ \infty P\breve{\infty};\ \infty P\bar{\infty};\ P\bar{\infty};\ P\breve{\infty};\ P.$$

Die Messung ergab:

$\infty P : \infty P$	im brachydiagonalen Schnitt	$= 130^0\ 30'$.
$P\breve{\infty} : P\breve{\infty}$	„ „ „	$= 119^0\ 20'$.
$2P\breve{\infty} : 2P\breve{\infty}$	„ „ „	$= 81^0\ 36'$.
$P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$	im makrodiagonalen Schnitt	$= 75^0\ 15'$.

Nicht messbar P : P.

Spaltbarkeit ziemlich deutlich nach $0P$, Härte wenig über 5, spec. Gew. = 3,396; Farbe eisenschwarz, Glanz mehr glasartig als metallisch, undurchsichtig, ohne Einwirkung auf die Magnetnadel. Sehr dünne Lamellen, rechtwinklig zur Hauptaxe geschliffen, lassen das Sonnenlicht mit eigenthümlich dunkelrother Farbe durchscheinen, und sind im gewissen Sinne dichroitisch, ungefähr der concentrirten Lösung des Kaliumeisencyanides zu vergleichen.

Vor dem Löthrohr kaum schmelzbar, mit concentrirter Salzsäure vollständig gelatinirend.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Probe ergab

	No. 1. Ausgelesene Krystalle.	Sauerstoffgehalt.	No. 2. Derbere Masse.	Sauerstoffgehalt
Kieselsäure	28,79	15,354	28,19	15,035
Thonerde	0,48	0,224	0,54	0,234
Eisenoxydul	69,23	15,385	69,86	15,525
Kalk	0,38	0,108	Spur	—
Magnesia	0,15	0,060	0,11	0,044
Manganoxydul	Spur	—	Spur	—
Kali	0,85	0,144	0,82	0,139
Phosphor, Schwefel, Chlor	Spuren	—	Spuren	—
	99,88		99,52	

Aus dem Sauerstoffverhältniss $\overset{\cdots}{Si} : \overset{\cdots}{\bar{R}} : \dot{R}$

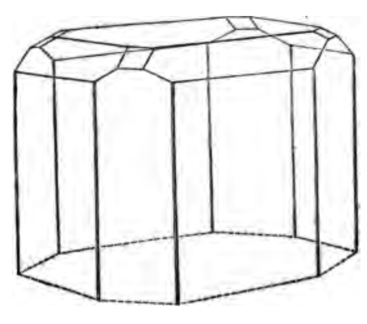
der ausgelesenen Krystalle $= 15{,}578 : 15{,}697$

„ derberen Masse $= 17{,}269 : 15{,}708$

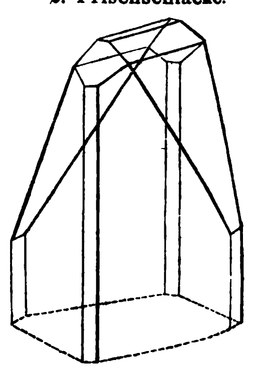
berechnet sich ein kleiner Ueberschuss der Basis, gegen das Drittelsilicat, nichtsdestoweniger aber ist die Formel des Chrysoliths

$$\dot{R}_3\overset{\cdots}{Si}$$

für beide Verbindungen zulässig.



1. Hohofenschlacke.



2. Frischschlacke.

XXV.

Organische Basen unter der Einwirkung von Salpetersäure oder Braunstein und Schwefelsäure.

Ueber diesen Gegenstand theilt A. Matthiessen folgende Beobachtungen mit (Chem. Gaz. 1859. No. 392. p. 78).

Amylanilin wurde als salpetersaures Salz bei 100° einen Tag lang mit salpetriger Säure behandelt und gab ein wenig Ammoniak. — Mit verdünnter Salpetersäure gekocht, bis die Einwirkung begann, und dann abgekühlt, schied sich Nitrophenylsäure aus. Das Filtrat davon wurde mit Kali zersetzt und nach Entfernung des ausgefällten Amylanilins destillirt. Das Destillat enthielt Amylamin und Ammoniak (beide als Platindoppelsalze erkannt). Die Reaction verläuft demnach so, dass das Phenyl der Base in Phenyloxydhydrat und dieses in Nitrophenylsäure übergeht, während das Amyl zuerst in Amylamin und dieses durch weitere Einwirkung der Salpetersäure in Fuselöl, Ammoniak und salpetrigsaures Amyloxyd übergeht.

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} N, 3\dot{H} \text{ und } \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} \text{ und } C_{12}H_6O_2$$

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N, 3\dot{H} \text{ und } \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} = N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} \text{ und } C_{10}H_{12}O_2.$$

Aethylanilin, auf ähnliche Art behandelt, liefert Aethylamin und Ammoniak (ob auch Nitrophenylsäure, ist nicht angegeben).

Diäthylanilin, mit verdünnter Salpetersäure (1 Th. und 4 Th. Wasser) bis 54° C. erwärmt, wurde dunkel gefärbt und setzte Nitrophenylsäure ab. Das Filtrat davon, wie oben behandelt, gab Platindoppelchlorid von Aethylamin, Biäthylamin und Ammoniak. Die Zersetzung findet demnach hier so statt:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N,3\dot{H} \text{ und } \overset{\cdot\cdot\cdot}{N}=\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}NH\overset{\cdot\cdot\cdot}{\dot{N}} \text{ und } C_{12}H_6O_2;$$

$$C_{12}H_6O_2+\overset{\cdot\cdot\cdot}{N}=\begin{matrix}C_{12}H_5\\(NO_4)\end{matrix}O_2 \text{ u. } 2\dot{H};\ \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N,3\dot{H} \text{ u. } \overset{\cdot\cdot\cdot}{N}=\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}NH\overset{\cdot\cdot\cdot}{\dot{N}}$$

$$\text{und } C_4H_6O_2;\ C_4H_6O_2 \text{ und } \overset{\cdot\cdot\cdot}{N}=C_4H_5O\overset{\cdot\cdot\cdot}{N} \text{ u. s. w.}$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N,3\dot{H} \text{ und } \overset{\cdot\cdot\cdot}{N}=NH_3H\overset{\cdot\cdot\cdot}{\dot{N}} \text{ und } C_4H_6O_2;$$

$$C_4H_6O_2 \text{ und } \overset{\cdot\cdot\cdot}{N}=C_4H_5O\overset{\cdot\cdot\cdot}{N} \text{ u. s. w.}$$

Anilin, in verdünnter Schwefelsäure (1 Th. und 6 Th. Wasser) bis zum Kochen erhitzt und dann mit etwas Mangansuperoxyd versetzt, lieferte nach Zusatz von Kali und Destilliren Platinchloriddoppelsalz des Ammoniaks.

Diäthylanilin, wie das vorige behandelt, gab im Destillat in absolutem Alkohol lösliche Chlormetalle, die der fractionirten Fällung mit Platinchlorid unterworfen, aus einem Gemenge 1) von Aethylamin und Diäthylamin (37,6 p.C. Platin), 2) aus Diäthylamin bestanden; während das in Alkohol unlösliche Chlormetall Salmiak war. Phenyloxydhydrat war nicht aufzufinden.

Die angeführten Thatsachen lehren, dass durch Oxydationsmittel bei Anwesenheit von Wasser die organischen Basen sich so zerlegen, dass zuerst der vom zersetzten Wasser frei gewordene Wasserstoff allmählich an die Stelle anderer Radicale im Ammoniak-Typus eintritt, und auf diese Art hofft der Verf. durch ähnliche Versuche die Constitution mancher Alkaloide aufklären zu können.

XXVI.
Neue Basis aus Bittermandelöl.

Wenn nach Th. Müller und H. Limpricht (Ann. d. Chem. und Pharm. CXI, 136) blausäurehaltiges*) Bitter-

*) Es ist bemerkenswerth, dass die Verf. alle Maassregeln ergriffen, um das Bittermandelöl frei von Blausäure zu erhalten, und

mandelöl mit Ammoniak längere Zeit stehen gelassen wird, so bildet sich bekanntlich eine mit vielen Krystallen durchsetzte harzähnliche Masse, aus welcher Aether nebst anderen Stoffen eine durch Weingeist fällbare krystallinische Substanz auszieht. Diese ist es, welche die Verf. weiter untersucht haben.

Die durch mehrfache Krystallisationen aus kochendem Weingeist ausgeschiedenen Kryställchen scheinen immer noch ein Gemenge zu sein, denn ihre Analysen geben keine übereinstimmenden Resultate. Sie haben folgende Eigenschaften: unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Weingeist und Aether; Schmelzpunkt etwa 70°; ihre weingeistige Lösung durch Silbersalz nicht fällbar, wenn nicht vorher Salpetersäure zugesetzt ist, dann scheidet sich Cyansilber aus; beim Erhitzen der Lösung mit Salzsäure entwickelt sich Cyanwasserstoff. Der Gehalt an Cyan, welcher durch Silbersalz abgeschieden wird, beträgt in seinem Stickstoffgehalt $\frac{1}{3}$ des in der Substanz überhaupt enthaltenen Stickstoffs, und daraus liesse sich wohl die Formel $C_{68}H_{25}N_3$ ableiten, aber diese findet nicht in den andern Zahlen der Analyse ihre Bestätigung. Die bemerkenswertheste Zersetzung dieser Substanz ist die beim Kochen mit Salzsäure stattfindende. Es bildet sich dabei neben Amarin und einem ölartigen Körper *eine Basis*, deren salzsaure Verbindung, $C_{28}H_{16}N_2HCl$, in weissen Nadeln sich ausscheidet, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Wasser, weniger in kaltem. Durch Zusatz von Kalilauge zu der wässrigen Lösung dieses Salzes scheidet sich die

Isolirte Basis theils in blättrigen Krystallen, theils als später erstarrendes gelbliches Oel aus. Die Blätter, welche auch aus der weingeistigen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser erhalten werden können, schmelzen bei 122° und bestehen aus $C_{28}H_{16}N_2$, in 100 Th.:

---

den in der Retorte bei 184° Siedepunkt bleibenden Rückstand zu den Versuchen benutzten, dennoch aber solche Verbindungen erhielten, zu deren Entstehung Blausäuregehalt erforderlich ist. D. Red.

		Berechnet.
C	79,4	79,3
H	7,7	7,5

Das *Sulfat* $C_{28}H_{16}N_2\dot{H}_2\dddot{S}_2$ bildet nadelförmige Krystalle, die bei 110° nichts mehr an Gewicht verlieren.

Die *Platindoppelverbindung* fällt aus der salzsauren Verbindung als gelber Niederschlag $C_{28}H_{16}N_2, 2HCl + 2PtCl_2$, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° nichts an Gewicht verliert.

Dass die ausser der erwähnten Base und einem ölartigen Körper nach der Zersetzung durch Salzsäure sich findende, durch Kali oder Ammoniak ausfällbare Substanz wirklich Amarin sei, lehrte die Analyse der aus heissem Weingeist umkrystallisirten Verbindung und ihres salzsauren Salzes, obwohl der Schmelzpunkt der ersteren über 100° lag. Dass aber das Amarin nicht Zersetzungsproduct des Körpers $C_{68}H_{25}N_3$, sondern eine Beimengung sei, ist sehr wahrscheinlich, weil das Verhalten beider gegen Lösungsmittel dasselbe ist und Amarin ja bekanntlich aus rohem Bittermandelöl und Ammoniak sich stets bildet.

Eine Analyse des bei jener Gelegenheit neben dem Amarin gleichzeitig in überwiegender Menge sich ausscheidenden ölartigen Körpers haben die Verf. zwar angestellt, sie legen aber keinen Werth auf dieselbe, als die eines nicht homogenen Stoffs.

XXVII.

Einwirkung des Chlors auf Hydrobenzamid.

1) Die gelbe zähe Flüssigkeit, welche durch Einwirwirkung trocknen Chlors auf abgekühltes Hydrobenzamid entsteht, hat nach Dr. Th. Müller (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 144), abgesehen von etwas beigemengtem Hydrobenzamid, die Zusammensetzung $C_{42}H_{18}Cl_2N_2$, entsprechend einer Zunahme von 19,2 p.C. Chlor (gefunden

19,5 p.C.). Diese Substanz hat der Verf. in Bezug auf ihre Zersetzungsproducte weiter untersucht.

2) Durch Wasser zerlegt sich das gechlorte Hydrobenzamid sogleich, indem sich ein Oel abscheidet. Das Wasser enthält sämmtliches Chlor in Lösung, theils als Chlorwasserstoff, theils als Salmiak, demnach ist auch die Hälfte des Stickstoffs der Substanz in Lösung. Das Oel siedet zwischen 180 und 190°, verwandelt sich an der Luft theilweis in Benzoësäure und der alsdann flüssig bleibende Antheil giebt mit Kalihydrat erhitzt Ammoniak aus und riecht wie Benzonitril. Die Zerlegung ist demnach folgende:

$C_{42}H_{18}N_2Cl_2$ und $4\dot{H} = 2.C_{14}H_6O_2, C_{14}H_5N, NH_4Cl$ und HCl.

3) *Chlorhydrobenzamid.* Wenn das vorher erwähnte gechlorte Hydrobenzamid im Oelbade destillirt wird, so beginnt bei 100° Bräunung und starke Entwickelung von Salzsäure. Bei 180—220° destillirt eine farblose ölige Flüssigkeit und der Retorteninhalt erstarrt alsdann.

Die ölige Flüssigkeit, mehrmals rectificirt, ist Chlorhydrobenzamid. Farblos, stark lichtbrechend, schwerer als Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether wird es von Wasser langsam zersetzt, es riecht ähnlich wie Benzonitril und zugleich erstickend, reizt Augen und Haut heftig. Die Zusammensetzung ist $C_{42}{}^{H_{17}}_{Cl}N_2$, in 100 Th.:

			Berechnet.
C	75,8	75,8	75,9
H	5,1	5,1	5,1
Cl	10,4	9,7	10,5
N	—	—	8,4

4) *Nitrochlorhydrobenzamid.* Wird die vorige Verbindung in gut abgekühlte concentrirte Salpetersäure eingetragen und nach einiger Zeit Wasser zugemischt, so scheidet sich ein gelbes Oel ab, welches nicht ohne Zersetzung destillirbar ist und über Schwefelsäure getrocknet aus $C_{42}\begin{matrix}H_{16}\\ Cl\\ (NO_4)\end{matrix}N_2$ besteht, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	65,3	66,8
H	5,3	4,3
Cl	10,4	9,4

Diese Verbindung löst sich leicht in Aether und Weingeist, sehr wenig in Wasser, riecht ähnlich wie das gechlorte Hydrobenzamid und verflüchtigt sich schnell an der Luft, wie es scheint, nicht ohne Zersetzung.

Wird die Nitroverbindung auf die übliche Art der Reduction mittelst Schwefelammonium unterworfen, so scheiden sich neben Schwefel ein braunes Oel und gelbe Krystallnadeln ab und die Lösung enthält Salzsäure. Das braune Oel ist unreines Benzonitril und lässt sich durch Destillation mit Wasserdämpfen reinigen. Die gelben Nadeln sind unreines *Sufobenzamid*, sie werden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser farblos, schmelzen über 100° und haben die jener Verbindung zukommende Zusammensetzung $C_{14}H_7NS_2$. Durch salpetersaures Silberoxyd wird ihre wässrige Lösung in Benzonitril und Schwefelsilber umgeändert ($C_{14}H_7NS_2$ und $2\dot{A}g = C_{14}H_5N, 2AgS$ und $2\dot{H}$); durch Kalilauge bei 100° in Benzoësäure, Schwefelkalium und Ammoniak ($C_{14}H_7NS_2$ und $2\dot{K}\dot{H} = C_{14}H_6O_4, 2KS$ und NH_3).

Die Zerlegung des Nitrochlorhydrobenzamids durch Schwefelwasserstoff veranschaulicht sich demnach durch folgende Gleichung:

$$C_{42}H_{16}Cl(NO_4)N_2 \text{ und } 6HS = C_{14}H_7NS_2, 2.C_{14}H_5N, 4\dot{H}, HCl \text{ und } 4S.$$

5) *Nitrobenzonitril.* Wird in ein gut gekühltes Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure Chlorhydrobenzamid eingetragen, so findet Gasentwickelung statt, und nach längerem Stehen scheidet sich bei Zusatz von Wasser ein gelbes Oel aus. Dieses wird bald krystallinisch und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist erhält man farblose Nadeln, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{14}H_4}{(NO_4)}N$, welche sich leicht in kochendem Wasser, Weingeist und Aether, nicht in kaltem Wasser lösen, bei 100° schmelzen und sich dabei zersetzen.

6) Aus dem erstarrten Retortenrückstand von der Destillation des gechlorten Hydrobenzamids bei 220⁰ lassen sich drei krystallisirbare Körper abscheiden, von denen zwei basiger Natur sind. Ihre Beziehungen zu dem gechlorten Hydrobenzamid sind indess durchaus nicht klar ersichtlich, eben so wenig ihr Zusammenhang unter einander.

a) Die eine *Basis*, *welche chlorhaltig* ist, erhält man durch Auskochen des Retortenrückstandes mit Wasser, Erkalten lassen und Waschen des dabei ausgeschiedenen Pulvers mit Aether, um es von Harz zu befreien, und Umkrystallisiren desselben aus kochendem Weingeist. Die harten körnigen Krystalle bestehen bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet aus $C_{56}H_{23}ClN_2, HCl + 2\dot{H}$. Das Krystallwasser entweicht bei 100^0, durch salpetersaures Silberoxyd wird nur die Hälfte des Chlors ausgefällt. — Durch Platinchlorid wird aus der weingeistigen Lösung des salzsauren Salzes ein leicht lösliches hellgelbes Doppelsalz, $C_{56}H_{23}ClN_2, HCl + PtCl_2$, gewonnen.

Alkalien fällen aus dem Hydrochlorat einen weissen flockigen Niederschlag, der aus heissem Weingeist in weichen Nadeln zu erhalten ist und aus $C_{56}H_{24}N_2$ besteht. Man könnte diese Verbindung fast für die Base halten, deren gechlortes Substitutionsproduct die vorhin angeführte Basis sein könnte, wenn die Entfernung des Chlors aus letzterer und der Eintritt von Wasserstoff an dessen Stelle bei einer Behandlung durch Alkalien nicht jeder Analogie entbehrte.

Wenn der mit Wasser erschöpfte Rückstand von a) mit Aether ausgekocht wird, so scheiden sich beim Erkalten feine Nadeln aus, die selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren noch gelblich sind, bei 300^0 anscheinend unzersetzt sublimiren, von concentrirter Salzsäure nicht angegriffen werden, schwer in Alkohol sich lösen und aus $C_{56}H_{21}N_3$ bestehen.

c) Die salzsaure Verbindung einer *zweiten Basis* wird erhalten, wenn der Rückstand von b) mit Weingeist ausgezogen wird. Die dabei gewonnenen Krystalle reinigt

man durch Abwaschen mit heissem Aether und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. Sie sind farblos, unlöslich in Wasser und Aether und bestehen aus $C_{46}H_{23}N,3HCl + 4\dot{H}$, wenn sie über Schwefelsäure getrocknet sind. Bei 100^0 entweicht das Krystallwasser (= 8,6 p.C.), aus der weingeistigen Lösung fällt alles Chlor durch Silbersalz.

Durch Zusatz von Platinchlorid fällt ein hellgelbes, schwer in Weingeist lösliches Doppelsalz, $C_{46}H_{23}N_3HCl + PtCl_2$.

Die isolirte Basis erhält man durch Fällung mittelst Ammoniak in weissen Flocken, krystallisirt aus Weingeist. Aus ihrer Lösung in Salzsäure krystallisirt beim Abdampfen ein basisches Salz $(C_{46}H_{22}N_3)_2HCl + 4\dot{H}$.

7) Wenn das gechlorte Hydrobenzamid (s. oben 1) mit wasserfreiem Aether übergossen wird, so fällt Salmiak zu Boden und der Aether hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, welches zwischen 170 und 195^0 siedet. Dieses letztere liess sich durch Destillation annähernd in zwei Theile scheiden, davon der eine bei 183^0 überging, der andere zwischen 188 und 192^0. Dieser letztere Antheil war Benzonitril, der erstere dagegen isomer mit dem Chlorhydrobenzamid, $C_{42}H_{17}ClN_2$, und unterscheidet sich von diesem dadurch dass er schnell mit Wasser in Bittermandelöl und Benzonitril zerfällt, und an feuchter Luft Krystalle von Benzoësäure absetzt.

XXVIII.
Ueber Brenzcatechin und Ericinon.

Die Resultate, welche Eissfeldt schon früher (s. dies. Journ. LXIV, 126) über die Identität des Brenzcatechins und der Brenzmoringerbsäure und über den Zusammenhang zwischen Brenzcatechin und eisengrünendem Gerbstoff mitgetheilt hat, bewogen Uloth (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 215) fernere Untersuchungen darüber zu

machen, ob alle eisengrünenden Gerbstoffe bei trockner Destillation Brenzcatechin liefern.

Der Verf. theilt noch nachträglich einige Beobachtungen Eissfeldt's mit, nach denen die Bleiverbindung des Brenzcatechins aus Rantanhiawurzel (*Krameria triandra*) und Tormentillwurzel (*Torment. erecta*) genau nach der Formel $\dot{P}b_2C_{12}H_4O_2$ zusammengesetzt sind, ferner dass in manchen Pflanzen eisenbläuender neben eisengrünenden Gerbstoff sich findet und ersterer durch essigsaures Blei früher als letzterer ausgefällt wird, endlich dass Pyrogallussäure bei Gegenwart von brenzlichem Oel während des Abdampfens sich völlig zersetzt, Brenzcatechin dagegen nicht.

Die Pflanzen, aus denen der Verf. das Extract destillirt hat, sind *Vaccinium Myrt.*, *Pyrola umbellata*, *Calluna vulg.*, *Ledum palustre*, *Arbutus uva ursi* und *Rhodod. ferrugin.*, die vier ersteren lieferten deutlich Brenzcatechin, die beiden letzteren weder dieses noch Pyrogallussäure, obwohl in ihnen eisenbläuender Gerbstoff überwiegend vorhanden ist.

Das Kraut der genannten Pflanzen wurde abgekocht und das Decoct zur Trockne gebracht und in einer Eisenblechretorte unter sorgfältiger Abkühlung der Producte destillirt. Das Destillat fällte man mit Bleizucker, zersetzte den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff und ver dampfte das Filtrat zur Krystallisation. Die erhaltenen braunen Krystalle bedurften einer nochmaligen Behandlung mit Bleizucker u. s. w. und wurden zuletzt durch Sublimation nach Art der Benzoësäuse rein und farblos erhalten.

Sie hatten alle Eigenschaften des Brenzcatechins: Schmelzpunkt 111—112° C., Sublimirbarkeit in glänzenden Blättchen, Zusammensetzung der Bleiverbindung = $\dot{P}b_2C_{12}H_4O_2$, Grünfärbung durch Eisenchlorid, Reducirung der Oxyde edler Metalle.

Ericinon. Gleichzeitig bemerkte der Verf., dass die Flüssigkeit, aus welcher durch Bleizucker das Brenzcatechin ausgefällt war, noch einen bisher unbekannten Stoff enthielt, den er Ericinon nennt, weil alle jene Pflanzen,

aus denen er erhalten wurde, der Familie der Ericineen zugehören. Er wurde aus der vom Bleiniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit nach Behandlung derselben mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen gewonnen, indem man den Rückstand der Destillation bis zur vollständigen Verkohlung unterwarf. Gegen das Ende der Operation geht der reichlichste und reinste Theil des Ericinons über und setzt sich in Gestalt nadelförmiger Krystalle ab. Diese krystallisirt man aus Alkohol um, presst ab, und sublimirt so oft bis sie farblos sind.

Das reine Ericinon ist farblos, seideglänzend, sehr leicht, geruchlos und scheidet sich aus weingeistiger Lösung in quadratischen Säulen aus. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, reagirt neutral, zersetzt sich bald, namentlich am Licht, erst roth dann braun werdend, und reagirt dann sauer. Schmelzpunkt 167° C. Schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt es zu sublimiren und zwar unzersetzt, bei höherer wird ein Theil zerlegt. Es reagirt weder auf Eisenoxydul-, noch auf Eisenoxydsalze, reducirt sehr schnell die Salze edler Metalle, namentlich Silbersalze, und ist desshalb nach des Verf. Ansicht in der Photographie zu gebrauchen. Platinchlorid wird erst durch Kochen und Zusatz von Ammoniak schwarz gefällt, alkalische Kupferoxydlösung aber schon in der Kälte zu Kupferoxydul reducirt. Alkalien färben die Lösung des Ericinons rasch braun, und wenn alles zersetzt ist, tritt Entfärbung ein.

Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure, Salzsäure löst es unverändert, chromsaures Kali und Salzsäure bilden daraus Chloranil.

Die Zusammensetzung des Ericinons ist $C_{24}H_{12}O_{9}$, in 100 Th.:

	Aus *Vaccin. Myrtill.*		Aus *Arb. uva ursi.*	Berechnet.
C	62,85	63,24	63,40	63,16
H	5,48	5,26	5,42	5,26
O	—	—	—	31,58

Da besondere Versuche lehrten, dass das Extract von Catechu, Gelbholz und anderen Gerbstoffen kein Ericinon lieferte, so ist zu vermuthen, dass ein anderer in den Eri-

cineen vorkommender Stoff, vielleicht Rochleder's Ericolin, die Muttersubstanz desselben ist, was spätere Versuche lehren müssen.

Die reichste Ausbeute an Ericinon gab *Arbut. uva ursi.*

XXIX.
Ueber die Reduction des Nitrobenzins durch Aethernatron.

Von

Béchamp und **Saint-Pierre.**

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 23.) p. 924.)

Erhitzt man Alkohol und Holzgeist mit Nitrobenzin in zugeschmolzenen Röhren auf 150—180°, so bräunt sich die Mischung und beim Oeffnen der Röhren entwickelt sich ein Gas, welches Kohlensäure enthält, während wir keine anderen bekannten Körper darin finden konnten.

Als wir statt des Alkohols Aethernatron anwendeten, entstanden dieselben Producte wie bei Behandlung des Nitrobenzins mit alkoholischer Kalilösung, nämlich: Azoxybenzid, Azobenzid, Anilin, Oxalsäure, Kohlensäure und braungefärbte Verbindungen. Es ist noch nicht gelungen, eine Gleichung für diese auffallende Zersetzung zu geben, was auch unmöglich erscheint, wenn man als Glieder der einen Seite einer solchen Gleichung nur Nitrobenzin nnd Kali annimmt. In der That reagirt Kali allein nicht und dann sind das Azoxybenzid, Azobenzid und Anilin in Bezug auf Nitrobenzin Producte der Reduction; sie setzen die Wirkung eines reducirenden Mittels voraus, denn sie enthalten den ganzen Kohlenstoff des Benzins, das Kali ist vielmehr ein oxydirendes Agens. Uebrigens kann die Oxalsäure, ein nothwendiges und constantes Product der Reaction, nicht vom Kohlenstoff des Benzins herrühren, ihr Ursprung kann nur im Alkohol sein. Diese Betrachtung

führte den einen von uns dazu, den Alkohol als in der Gleichung mitwirkendes Glied anzusehen, was wir durch den Versuch nachzuweisen unternahmen.

Das Anilin ist bis jetzt nur in den letzten Producten der trocknen Destillation des Nitrobenzins mit alkoholischer Kalilösung aufgefunden worden. Nach unserer Ansicht müsste sich das Anilin in derselben Zeit wie die übrigen Producte bilden. Wir liessen 108 Grm. Nitrobenzin auf eine teigige Mischung von Alkohol mit Aethernatron wirken, welche 44 Grm. von letzterem Körper enthielt.

Die Reaction trat nur bei erhöhter Temperatur ein und wurde gegen 65° sehr lebhaft, der Alkohol destillirte, und wenn Ruhe eingetreten ist, erhitzt man auf 90°, um die letzten Antheile des Alkohols zu vertreiben. Der feste Rückstand gab beim Ausziehen mit Aether Anilin an diesen ab.

Das Anilin, dessen Entstehung durch Aethernatron allein zuerst von uns beobachtet wurde, hat sich hier jedenfalls durch Einwirkung der Wärme auf Producte gebildet, die ohne Zweifel Azoxybenzid enthalten, welches, wie man hieraus sieht, sich in Azobenzid, Anilin und eine schwarze in der Retorte bleibende Substanz zersetzt.

Der Theil, welcher vom Aether nicht gelöst wird, löst sich sehr leicht in Wasser und giebt beim Sättigen mit Essigsäure unter Kohlensäureentwickelung einen braunen Niederschlag. Nach dem Filtriren entsteht in der Flüssigkeit durch essigsaures Bleioxyd ein weisser pulvriger Niederschlag, aus dem nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff krystallisirte Oxalsäure erhalten würde.

Das Aethernatron verhält sich daher wie eine alkoholische Lösung von Natron. Wir haben versucht, die Gleichung der Reaction, bei welcher der Alkohol mitwirkt, durch folgende Hauptglieder zu bilden:

$$\text{I. } \underbrace{2C_{12}H_5NO_4}_{\text{Nitrobenzin.}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{C_{12}H_5N}_{\text{Azobenzid.}} + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure.}} + 2HO.$$

$$\text{II. } 4C_{12}H_5NO_4 + C_4H_6O_2 = \underbrace{4C_{12}H_5NO}_{\text{Azobenzid.}} + 6HO + 4CO_2.$$

Die folgende Gleichung erklärt die darauf folgende Einwirkung des Alkohols auf das Azoxybenzid:

III. $8C_{12}H_5NO + C_4H_6O_2 = 2C_{12}H_7N + 6C_{12}H_5N + 4CO_2 + 2HO$.

Um aber die Ansicht, dass der Alkohol wirklich bei der Reaction mitwirkt, zu bestätigen, haben wir zwei Versuche gemacht, von welchen wir den einen hier folgen lassen. In einem mit Kühlvorrichtung versehenen Apparat liessen wir 2 Aeq. Nitrobenzin auf 1 Aeq. Aethernatron wirken.

Gewicht des Alkohols und des mit 3,37 Grm. Natrium erzeugten Aethylats	34,495
Gewicht des Nitrobenzins	35.000
Summe der Gewichte des Alkohols, des Aethylats und des Nitrobenzins	69,495
Gewicht des Rückstandes, nachdem der bei der Reaction entstandene Alkohol und das Wasser entfernt waren	43,368
Differenz: Alkohol und Wasser, welche sich gebildet hatten	26,127
Gewicht des gesammelten Alkohols und Wassers	25,957
Verlust	0,170

Aus 3,37 Grm. Natrium erhält man 9,96 Grm. Aethylat; nach Gleichung I. liefern 35 Grm. Nitrobenzin 2,565 Grm. Wasser, welches sich mit Alkohol entwickeln muss; nun ist aber:

Aethernatron und Alkohol	34,495
Aethernatron allein	9,960
Freier Alkohol	24,535
Entweichendes Wasser	2,565
Entstandener Alkohol + Wasser	27,100
Gewichtsverlust des Ballons	26,127
Verlust	0,973

Die erste Gleichung ist daher genügend bestätigt; hinsichtlich des Verlustes bemerken wir, dass er durch das im Ballon zurückbleibende Wasser, so wie durch den von den Stöpseln verschluckten Alkohol hervorgebracht sein wird. Der bei der Reaction entstandene Alkohol siedet bei 80°, während der angewendete bei 79° kochte, er trübte

sich nicht durch Wasserzusatz und hatte nach dem Kochen den gewöhnlichen Geruch. Nur ein abweichender Umstand zeigte sich, der Alkohol enthielt nämlich Spuren von Ammoniak, welche auf eine Reaction in anormalem Sinne deuten, die jedoch wegen der geringen Menge des Ammoniaks nicht bei dem Hauptresultate der beschriebenen Reaction zu berücksichtigen ist.

Der Rückstand, der bei diesem letzten Versuche bleibt, ist eben so zusammengesetzt wie der beim ersten Versuch erwähnte. Der Auszug mit Aether enthielt Anilin, ein wenig Azoxybenzid, welches wir im krystallisirten Zustande abschieden, und Producte, welche bei der Destillation noch Anilin und Azobenzid gaben.

Der wässrige Auszug dieses Rückstandes gab mit Essigsäure den obenerwähnten braunen Niederschlag. Er wurde mit Wasser, dann mit Aether und endlich zur Entfernung jeder Spur eines Alkalis mit verdünnter Essigsäure gewaschen, wobei ein braunes, nicht krystallinisches Pulver zurückblieb, das geschmacklos und nicht flüchtig ist. Wenn es in einer Röhre erhitzt wird, zersetzt es sich plötzlich, indem es dabei gewissermaassen auflodert, giebt einen schweren gelben Dampf, viel Anilin und einen neuen schwarzen wie es schien stickstoffhaltigen Körper. Es schien uns als sei diese letzte Substanz analog, wenn nicht identisch mit dem schwarzen Rückstand, welcher bei Destillation des Azoxybenzids bleibt. Sie enthält:

Kohlenstoff	61,63	bis	62,67
Wasserstoff	4,86	„	5,54
Stickstoff	14,26		

Wir haben aus diesen Zahlen keine Formel berechnet, weil die Substanz ohne Zweifel noch nicht rein war.

XXX.
Ueber die verschiedenen Zustände des Schwefels und seine Verbindungen mit dem Wasserstoffe im Entstehungsmomente.

Von

S. Cloëz.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 21.) p. 819.)

1) Der Zustand des Schwefels, welcher sich bei der Elektrolyse des Schwefelwasserstoffs am positiven Pol abscheidet, ist nach Berthelot völlig verschieden von dem, welcher sich bei Elektrolyse der schwefligen Säure am negativen Pole abscheidet. Der erstere ist vollkommen löslich in Schwefelkohlenstoff und krystallisirbar, der zweite dagegen amorph und unlöslich.

In meiner ersten Arbeit (s. dies. Journ. LXXIV, 205) habe ich die Ansichten Anderer angenommen, ohne dieselben durch Versuche zu prüfen, seitdem sind mir aber Zweifel aufgestiegen, welche ich aufklären wollte. Ich habe zu dem Zwecke mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Wasser durch einen Strom von 10 Bunsen'schen Elementen zersetzt; nach zwei Stunden hatte sich am positiven Pol (aus Platin) eine beträchtliche Menge Schwefel in Form eines weichen, festanhaftenden Häutchens abgeschieden. Das Product wog nach dem Trocknen. 0,018 Grm. und gab mehrmals mit Schwefelkohlenstoff behandelt an diesen $\frac{1}{6}$ seines Gewichts löslichen Schwefel, also 0,003 Grm., ab; der Rest bestand aus beinahe reinem amorphen Schwefel. Dieser Versuch gab bei mehrmaliger Wiederholung, wobei die Zahl der Elemente bis auf 6 erniedrigt wurde, immer ähnliche Resultate; es ist dabei nur zu bemerken, dass sich die Menge des löslichen Schwefels in dem Maasse vergrössert, als sich die Reaction verlangsamt.

Diese Beobachtung zeigt, dass der durch die Säule aus dem Schwefelwasserstoff abgeschiedene elektronegative

Schwefel hinsichtlich seiner Löslichkeit nicht abweicht vo elektropositiven Schwefel, welcher durch Elektrolyse a der schwefligen Säure erhalten wird; es scheint fern daraus hervorzugehen, dass der weiche unlösliche Zusta des Schwefels, wie ich diess schon a. a. O. gezeigt ha sein Normalzustand im Augenblick der Ausscheidung : Es ist diess die wenig beständige Form, welche den E stehungszustand des Schwefels bezeichnet.

2) Das Quecksilber verbindet sich mit dem Schwe leicht bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwendu von überschüssigem Metall geht aller Schwefel mit i in Verbindung. Der amorphe Schwefel, durch rasche Z setzung von Chlorschwefel erhalten, scheint sich leich mit Quecksilber zu verbinden als der krystallisirbare, ' er durch freiwillige Zersetzung von Wasserstoff-Polyı furet entsteht. Der unlösliche Schwefel der Schwefelblun verbindet sich sehr leicht mit Quecksilber, ohne vorher den löslichen Zustand überzugehen, man kann sich da' überzeugen, indem man beide Körper in einer versch senen Röhre einige Zeit lebhaft schüttelt; die feine Z theilung und specifische Leichtigkeit des angewende Schwefels machen ein solches Verfahren nöthig.

3) Die Verbindung des Eisens mit dem Schwefel t nur bei sehr hoher Temperatur ein; beide Körper reagi aber schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander, w man ihre Mischung mit Wasser zu einem dicken Teig macht; es entsteht dann die Verbindung, jedoch nicht so einfache Art, indem sich Schwefelwasserstoff und n Dumas auch freier Wasserstoff entwickelt; ferner bleibt a ein Theil des Metalls im unverbundenen Zustande zur

Lässt man ein inniges Gemenge von Schwefel, Ei und Wasser in der Kälte stehen, so bildet sich nach B thelot viel mehr Schwefeleisen mit dem oktaëdrisc Schwefel als mit den verschiedenen unlöslichen Variet desselben. Bei Wiederholung dieser Versuche erhielt ganz von dieser Angabe abweichende Resultate.

Ich verwendete zu allen Versuchen 4 Grm. sehr zertheilten Schwefel, 6 Grm. nicht oxydirte feingepulv Eisenfeile und so viel Wasser, dass das Gemisch beir

nmer dieselbe Consistenz erhielt; die Reaction liess ich r einer Röhre eintreten, in deren Mündung eine kleine förmige Röhre steckte.

Ein Gemenge das amorphen aus unterschwefligsaurem atron dargestellten Schwefel enthielt, schwärzte sich hon nach einigen Minuten, nach einstündiger Berührung ar die Reaction fast vollendet.

Ein anderes Gemenge mit unlöslichem Schwefel (aus hwefelblumen) schwärzte sich langsamer; es dauerte in nem Falle drei Stunden bis das Product vollständig hwarz war.

Bei einem dritten Gemisch, das krystallisirbaren taëdrischen Schwefel enthielt, war die Reaction nach Stunden noch nicht so weit wie beim ersten Gemisch ch ½ Stunde.

Die Menge des Schwefels, welche in den verschiedenen ischungen nach Verlauf einer gewissen Zeit unverbunden blieben war, wurde annähernd bestimmt durch Behandng des Products der Reaction mit einer schwachen Kaliung und Umwandlung des gelösten Schwefels in Schwesäure durch Anwendung eines geringen Ueberschusses n übermangansaurem Kali.

Die Methode, welche Berthelot zur Bestimmung des it dem Eisen verbundenen Schwefels angewendet hat, t nicht ganz genau, was wahrscheinlich die Ursache der bweichungen zwischen unseren Resultaten ist.

4) Wasserstoff, welcher sich aus verdünnter Salzsäure nd Aluminium, Eisen oder Zink entwickelt, ist fähig, sich it in der Flüssigkeit suspendirtem freien Schwefel zu verinden.

Der Versuch gelingt gleich gut mit den verschiedenn Varietäten des Schwefels; dabei ist zu bemerken, dass r in den Schwefelblumen enthaltene unlösliche Theil ehr Schwefelwasserstoff giebt als der feingepulverte löshe Schwefel. Auch die Natur des Metalls ist von Einss auf die Quantität des Schwefelwasserstoffgases, Aluinium giebt am meisten, Eisen weniger und Zink am nigsten.

5) Concentrirte Lösung von reinem übermangansauren Kali wirkt bei der Siedehitze energisch oxydirend auf freien Schwefel; wenn bei Anwendung von zu wenig Chamäleon ein Theil des Schwefels unoxydirt zurückbleibt, so findet sich dieser in demselben Zustande wie man ihn angewendet hat. Dieser Versuch ist in dem Falle, wo man mit löslichem Schwefel arbeitete, von Interesse, er zeigt, dass sich dieser Körper mit dem Sauerstoff verbinden und die Rolle eines elektropositiven Elements spielen kann, ohne vorher anscheinend eine Veränderung zu erleiden.

6) Die Leichtigkeit, mit welcher sich der unlösliche Theil der Schwefelblumen durch Salpetersäure oder übermangansaures Kali oxydirt, hängt allein von dem Zustande der ausserordentlichen Vertheilung dieses Körpers ab und nicht von einem elektrochemischen oder einem vorhergehenden Zustande, welcher ihn prädisponirt, sich so zu sagen ausschliesslich mit elektronegativen Körpern zu verbinden.

Meine Beobachtungen zeigen, dass diese Varietät des Schwefels sich sehr leicht verbindet mit Wasserstoff, mit den Metallen, mit einem Worte mit den elektropositivsten Körpern, und dass in sehr vielen Fällen es unmöglich ist, einen Wechsel des Zustandes vor dem Eintreten der Verbindung zu constatiren.

XXXI.

Neue Beobachtungen über den Schwefel.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 23.) p. 910.)

1) Die von Cloëz gemachten Beobachtungen über die Zersetzung der Chlorschwefel- und der unterschwefligsauren Verbindungen stimmen mit den meinigen und den Erklä-

rungen, welche ich früher (s. dies. Journ. LXXII, 193) davon gegeben habe, überein, denn Cloëz betrachtet den weichen unlöslichen Zustand als den Normalzustand des Schwefels in dem Augenblicke, wo man ihn aus einer seiner Verbindungen abscheidet; es ist diess ein wenig beständiger und vorzüglich durch den Einfluss langsamer Zersetzung modificirter Zustand. Dasselbe habe ich gefunden.

2) Auch die Elektrolyse der schwefligen Säure führte Cloëz zu Resultaten, wie ich sie angegeben habe; dagegen hat er mit dem Schwefelwasserstoff andere Resultate erhalten; es erfordet diess eine Erklärung.

Um die elektrochemische Zersetzung des Körpers zu studiren genügt es nicht, in seine Lösung die beiden Pole einer Säule zu bringen und nun alle Erscheinungen zu beobachten, welche durch directe Wirkung des Stroms hervorgebracht werden. Ich erwähne nur ein ganz gewöhnliches Beispiel; die Elektrolyse des schwefelsauren Kupferoxyds und anderer Metallsalze giebt Metall am negativen Pol, aber dieses Metall rührt, je nach den Umständen, bald von den directen Wirkungen des Stroms, bald von einer secundären Wirkung des Wasserstoffs aus dem Wasser her; es ist bekannt, dass die secundären Wirkungen um so leichter eintreten, je rascher die Elektrolyse vor sich geht.

Ich glaube, dass das Gleiche von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs gilt. Der sich am positiven Pol ausscheidende Schwefel kann durch eine directe Wirkung des Stroms oder durch verschiedene secundäre Wirkungen gebildet werden. In meiner ersten Abhandlung (s. dies. Journ. LXXI, 360) habe ich schon dieser secundären Wirkungen erwähnt und vorhergesagt, dass durch sie „amorpher und unlöslicher Schwefel“ gebildet werden könne. Als ich aber den Strom langsam und regelmässig einwirken liess, um eben diese secundären Wirkungen zu vermeiden, erhielt ich am positiven Pol eine Abscheidung von oktaëdrischem weisslichen und pulvrigen Schwefel, ähnlich dem Schwefel, der bei freiwilliger Zersetzung von Lösungen des Schwefelwasserstoffs entsteht. Die Angaben Cloëz's zeigen, dass man

andere Resultate erhalten kann, ohne Zweifel, wenn man einen stärkeren Strom anwendet. Der von ihm erhaltene unlösliche Schwefel scheint mir aber nicht durch eine directe Elektrolyse, sondern durch eine secundäre Oxydation entstanden zu sein. Vielleicht, dass bei einem zu rasch durchgeführten Versuch der Schwefelwasserstoff, welcher den positiven Pol umgiebt, vollständig zersetzt wird, bevor er durch den noch in der Flüssigkeit vorhandenen ersetzt werden kann, und dass sich schweflige Säure in Folge der Einwirkung des freiwerdenden Sauerstoffs auf den anfangs abgeschiedenen Schwefel bildet und diese in der Folge auf Schwefelwasserstoff reagirt, um unlöslichen Schwefel zu bilden. Man sieht hieraus jedenfalls, dass die Erscheinungen ganz andere werden, wenn man diese Versuche beschleunigt.

3) Die schon von mir erwähnte grössere Fähigkeit des unlöslichen Schwefels sich zu oxydiren hat Péan de Saint-Gilles noch vollständiger nachgewiesen. Sie hängt nicht von dem verschiedenen Zustande der Zertheilung bei dem unlöslichen und dem oktaëdrischen Schwefel ab, wie man vergleichsweise sehen kann an einer Probe von unlöslichem Schwefel und einer andern von demselben Schwefel, den man zuvor in der Kälte durch Berühren in krystallisirbaren Schwefel umwandelte und dessen Zertheilung genau dieselbe geblieben ist.

Diess stimmt mit meiner Ansicht und meinen Versuchen überein.

Die abweichenden Beobachtungen von Cloëz über die Bildung des Schwefeleisens können meinerseits nicht von einer Irrung bei der Analyse herrühren; denn ich habe bei meinen Versuchen weder die Bildung von schwefelsaurem Salz, noch von freiem Wasserstoff, noch von Schwefelwasserstoff in wahrnehmbarer Menge nachweisen können; schwefelsaures Eisenoxydul war das einzige wesentliche Product, was für mein Verfahren spricht. Die Anwendung von Kalilösung zur Abscheidung des freien Schwefels aus einem Gemenge verschiedener schwefelhaltiger und der Schweflung fähiger Verbindungen, wie diess Cloëz gethan

hat, wird jedenfalls den meisten Chemikern gefährlich erscheinen.

Ich habe mit kleinen Mengen gearbeitet, um alle Erwärmung zu vermeiden und die Reaction langsam und regelmässig machen zu können, während Cloëz, indem er grössere Massen anwendete, eine von lebhafter Wärmeentwickelung begleitete Reaction erhalten musste. Die Verschiedenheit unserer Beobachtungen kann darin ihren Grund haben oder in anderen von Cloëz beobachteten Anomalien, welche ich noch nicht erklären kann, vielleicht endlich in der Anwendung von unlöslichem, kurz zuvor dargestelltem Schwefel, der noch diese Weichheit und Plasticität besitzt, die ich angegeben habe, und durch welche zum Theil seine Reactionen verändert werden, bis er mit der Zeit seine bleibende Cohäsion angenommen hat.

Endlich füge ich noch Einiges über die Veränderungen bei, welche der Schwefel in seinen Zuständen erleidet in Berührung mit gewissen Agentien, bevor er sich damit verbindet. Der unlösliche Schwefel geht vollständig in oktaëdrischen über in Berührung mit Kali oder alkalischen Sulfüren; der oktaëdrische theilweise in unlöslichen in dem Augenblicke, wo er in Berührung mit Salpetersäure zum Schmelzen kommt.

XXXII.

Ueber die Bestimmung des Ammoniaks in Ackererde.

Von

Aug. v. Leesen.

Es ist bekanntlich in der letzten Zeit wiederholt Gegenstand der Erörterung gewesen, ein wie grosser Theil des Stickstoffs, der bei der Analyse von Ackererden mit Natronkalk gefunden wird, als in der Erde fertig gebilde-

tes Ammoniak anzusehen sei, und wie viel davon den organischen Substanzen des Bodens zugerechnet werden müsse. Diejenigen Chemiker, welche der Ansicht huldigen, dass der Culturboden einer Zufuhr von stickstoffhaltigen Verbindungen bedürfe, um den höchsten Ertrag zu liefern, und welche die Wirkung des Guanos und ähnlicher Compositionen ihrem Gehalt an Ammoniaksalzen zuschreiben, stützen ihre Ansicht durch die Annahme, der Boden enthalte wenig fertig gebildete Ammoniakverbindungen, vielmehr sei der grösste Theil des bei der Verbrennung von Ackererden mit Natronkalk erhaltenen Ammoniaks im Boden nicht als solches enthalten, sondern bei der Verbrennung aus dem Stickstoff organischer Verbindungen entstanden. So suchte man die von Liebig aus dem Stickstoffgehalte des Bodens abgeleiteten Argumente gegen die Nothwendigkeit einer Ammoniakzufuhr zu entkräften.

Es fehlte auch nicht an Versuchen für diese Ansicht experimentelle Beweise beizubringen. Man destillirte Ackererden mit Kalilauge und betrachtete das übergehende Ammoniak als die Gesammtmenge des fertig gebildeten. Aber von anderer Seite wurde gezeigt, dass diese Methode der Ammoniakbestimmung für Ackererden unzulässig sei, indem diese beim Destilliren mit Natronlauge nicht einmal das Ammoniak verlieren, welches sie in Berührung mit Ammoniak vermöge ihres Absorptionsvermögens unter Aufsicht des experimentirenden Chemikers aufgenommen haben. Die Methode hatte sich mithin als unbrauchbar erwiesen und bevor die Frage, wie viel fertig gebildetes Ammoniak eine Erde enthält, entschieden werden konnte, musste eine andere exactere Methode aufgefunden werden.

Ein besseres Resultat als Destilliren mit Natronlauge schien Erhitzen der Erden mit gebranntem Kalk zu versprechen. Um zuerst zu entscheiden, ob auf diesem Wege das der Erde hinzugefügte Ammoniak wieder entfernt werden kann, wurden folgende Versuche gemacht.

Ackererde — ein Gemenge verschiedener, stark thonhaltiger Erden, die von Eisenoxydul und kohlensauren Salzen frei waren — wurde gesiebt, durch Auswaschen mit destillirtem Wasser und Decantiren von salpetersauren

ılzen befreit, im Wasserbade getrocknet und sorgfältig ·mischt. Der wässrige Auszug der Erde reagirte sauer.

1. a) 1,5675 Grm. gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,0945 Grm. Kohlensäure und 1,4735 rm. Rückstand.

b) 1,9565 Grm. gaben 0,12 Grm. Kohlensäure und 839 Grm. Rückstand.

2. 1,061 Grm. bei Luftzutritt geglüht verloren 0,0625 rm. an Gewicht.

3. 1,096 Grm. verloren bei 120° 0,019 Grm. Wasser.

4. a) 6,399 Grm. mit Natronkalk verbrannt lieferten mmoniak, welches 4,09 C.C. der vorgelegten Säure sättigte. 1 C.C. dieser Säure war 0,0027104 Grm. Stickstoff leichwerthig.

b) 6,027 Grm. gaben Ammoniak, das 3,86 C.C. derelben Säure sättigte.

Hiernach enthielt die Erde:

	a.	b.	Mittel.	
Kohlenstoff	1,646	1,671	1,658	p.C.
Wasser	1,733		1,733	„
Stickstoff	0,1733	0,1735	0,173	„

nd ergab einen Glühverlust von 5,87, 6,01 und 5,89, im Ittel von 5,92 p.C.

Ein Theil der untersuchten Erde wurde nun mit wässgem Ammoniak getränkt, im Wasserbade getrocknet und ieder sorgfältig zerrieben und gemischt. Sie verlor jetzt eim Glühen nahezu eben so viel an Gewicht, wie vor er Behandlung mit Ammoniak, nämlich 5,94 p.C. im Mittel weier Bestimmungen.

3,5075 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk mmoniak, das 3,14 C.C. der vorgelegten Säure sättigte = 0,2426 p.C. Stickstoff.

Die Erde hatte also bei der Behandlung mit Ammolak 0,0692 p.C. Stickstoff aufgenommen, der jedenfalls als mmoniak vorhanden sein musste. Es wurde nun veracht, dieses Ammoniak durch Erhitzen mit gebranntem larmor zu entfernen.

a) 3,9445 Grm. wurden mit etwa 2 Volumen gebrannm Kalk im Tiegel gut gemischt, 24 Stunden auf 120°

erhitzt, dann mit Natronkalk verbrannt. Das entwickelte Ammoniak sättigte 3,41 C.C. Säure, einem Gehalt der Erde an Stickstoff von 0,234 p.C. entsprechend.

b) 5,489 Grm. wurden ebenfalls mit gebranntem Marmor gemischt, 24 Stunden auf 120°, dann 48 Stunden auf 140° und zuletzt 5 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Beim Verbrennen mit Natronkalk wurde Ammoniak erhalten, das 4,25 C.C. Säure sättigte, entsprechend 0,2074 p.C.

Der Erde war also Ammoniak zugesetzt, entsprechend 0,0692 p.C. Stickstoff.

Davon waren nach der Behandlung mit gebranntem Kalk zurückgeblieben:

a) 0,0606 p.C. oder in Procenten des zugesetzten Stickstoffs 87,5 p.C.

b) 0,034 p.C. oder in Procenten des zugesetzten Stickstoffs 49,2 p.C.

Diese Bestimmungen zeigen deutlich, wie hartnäckig das Ammoniak von der Ackererde zurückgehalten wird. Es wurde von weiteren Versuchen mit *gebranntem Kalk* abgesehen und von nun an, und zwar mit besserem Erfolge, *zu Pulver gelöschtes Kalkhydrat* zum Austreiben des Ammoniaks angewendet.

a) 6,954 Grm. Erde hatten schon die Behandlung mit gebranntem Kalk (b) mit durchgemacht, wurden nun angefeuchtet, mehrere Stunden auf 120—140° erhitzt, wieder angefeuchtet und nochmals erhitzt, dann mit Natronkalk verbrannt. Das Ammoniak sättigte 3,75 C.C. Säure, entsprechend 0,1462 p.C. Stickstoff.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine Säure angewandt, die schwächer war, und von der ein C.C. 0,734 Milligrm. Stickstoff entsprach.

b) 2,766 Grm. Erde wurden mit Kalkhydrat gemischt, erhitzt, angefeuchtet und wieder auf 120 bis 140° erhitzt, gaben dann Ammoniak, welches 5,45 C.C. Säure sättigte = 0,1446 p.C. Stickstoff.

c) 2,8685 Grm. Erde, wie b) behandelt, gaben Ammoniak = 5,82 C.C. Säure = 0,1485 p.C. Stickstoff.

Das zugesetzte Ammoniak war also bei dieser Behandlung völlig ausgetrieben, ausserdem hatte die Erde

noch Stickstoff verloren, vielleicht weil die stickstoffhaltigen Substanzen der Erde zum Theil verändert waren, wahrscheinlicher desshalb, weil die ursprüngliche Erde schon Ammoniak enthält.

Die ursprüngliche Erde enthielt	0,1734	p.C. Stickstoff,
nach der Behandlung mit Kalkhydrat blieben zurück	0,1464	„ „
es mussten daher	0,027	p.C. Stickstoff,

als fertig gebildetes Ammoniak in der Erde enthalten gewesen sein.

Die ursprüngliche Erde wurde nun ebenfalls mit Kalkhydrat behandelt und mit Natronkalk verbrannt:

a) 3,2725 Grm. gaben Ammoniak = 6,5 C.C. Säure = 0,1458 p.C. Stickstoff.

b) 2,734 Grm. gaben Ammoniak = 5,44 C.C. Säure = 0,14604 p.C. Stickstoff.

Durch Erhitzen mit Kalkhydrat war also der Stickstoffgehalt der Erde herabgedrückt, und ein, wie es scheint, constanter Theil des Stickstoffs zurückgeblieben. Ich muss vorläufig annehmen, der zurückgebliebene Stickstoff sei in anderer Form denn als Ammoniaksalz in der Erde enthalten gewesen und halte daher die beschriebene Methode für geeignet, Ammoniak neben stickstoffhaltigen organischen Verbindungen in Ackererden zu bestimmen. Allerdings fehlt der directe Beweis für die Annahme, aber es wird dieser sich erst dann führen lassen, wenn Mittel aufgefunden sind, eine ammoniakfreie und doch stickstoffhaltige Erde herzustellen, deren Beschaffenheit derjenigen der natürlichen Ackererden entspricht. Ausserdem ist es möglich, dass frisch gedüngte Ackererden sich anders verhalten, wie die Veränderungen, welche organische Substanzen beim Erhitzen mit Kalkhydrat erleiden, nach ihrer Natur verschieden sein müssen und gewiss in einzelnen Fällen Austreten von Stickstoff zur Folge haben werden.

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass nach den angeführten Bestimmungen die Erde auf 1 Th. Stickstoff 11,3 Th. Kohlenstoff, oder auf 1 Aeq. Stickstoff 26,5 Aeq.

Kohlenstoff enthielt, nach Abzug des beim Erhitzen mit Kalkhydrat fortgegangenen. Ein solches Verhältniss ist kein an und für sich unwahrscheinliches.

XXXIII.
Notizen.

1) *Ueber die Färbung der Manganoxydulsalze und über das oxalsaure Manganoxydul.*

A. Gorgeu (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 23.) *p.* 929) hat bei ferneren Untersuchungen*) über die Färbung der Mangansalze folgendes gefunden:

Es existiren zwei krystallisirte Oxalate des Manganoxyduls, von welchen das eine rosa gefärbt, das andere farblos ist. Sie entstehen unter ganz verschiedenen Umständen.

Das rosa Salz entsteht in Form schöner prismatischer Nadeln, wenn man eine kalte Oxalsäurelösung in einen Ueberschuss einer kalten Lösung von reinem schwefelsauren Manganoxydul giesst. Das weisse Salz ist viel schwieriger in krystallisirter Form zu erhalten, man muss nach und nach in eine sehr warme Lösung von reinem Manganoxydulsulfat eine gleichfalls warme Lösung von Oxalsäure giessen, bis sich ein Niederschlag zu bilden anfängt, und dann die Mischung sehr lansam erkalten lassen. Das weisse Oxalat scheidet sich dann in Form von Oktaëdern aus.

Der Verf. hat viele Versuche gemacht mit einigen unlöslichen Manganoxydulsalzen, um zu untersuchen, ob eine Reihe farbloser krystallisirter Salze existirt, jedoch bis jetzt gefunden, dass nur eines der Oxalate diese Eigenschaft besitzt.

---

*) Siehe dessen erste Arbeit über denselben Gegenstand in dies. Journ. LIX, 325.

Das Vorhandensein dieser Anomalien veranlasste den erf. zu untersuchen, ob die gleichzeitige Existenz der wei Oxalate, des rothen und farblosen, sich mit der Anahme einer Rosafärbung verträgt, welche den Salzen des langanoxyduls eben so eigen sei, wie etwa die hellgrüne 'arbe den Eisenoxydulsalzen.

Er hat zu dem Zwecke die zwei Oxalate hinsichtlich hrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften vergleihend geprüft und ist dabei zu folgenden Resultaten geangt.

1) Die zwei Oxalate zeigen hinsichtlich ihrer chemichen Zusammensetzung wesentliche Verschiedenheiten; ie Zusammensetzung des rosenrothen Oxalats ist durch ie Formel $C_2O_3, MnO, 3HO$ ausgedrückt, während die des rblosen durch $C_2O_3, MnO, 2HO$. Zu den gleichen Formeln st bekanntlich auch H. Croft (s. dies. Journ. LXXIII, 59) elangt.

2) Die zwei Oxalate haben, obwohl sie zu demselben rystallsystem gehören, doch nach Des Cloizeaux unreinbare Formen.

Auch ihr Krystallwasser geben beide Oxalate verchieden leicht ab. Das weisse Salz erleidet an der Luft eine Veränderung, das rosenrothe verliert aber mit der eit 1 Aeq. Wasser und verwandelt sich in das farblose alz $C_2O_3, MnO, 2HO$; das weisse Salz verändert in der eere sein Gewicht nicht, während das rosenrothe den rössten Theil seines Wassers abgiebt, ohne jedoch in iesem Falle seine Durchsichtigkeit und seine Farbe zu erlieren; endlich erleidet das weisse Salz bei 95° keine eränderung, das rosenrothe verliert dabei aber $\frac{9}{10}$ seines Vassergehaltes und behält eine schwach rosenrothe ärbung.

Auf diese Resultate hin, so wie wenn man annimmt, as eine einfache Veränderung in der Anordnung der Ioleküle oder in dem Wassergehalte eines Körpers einer 'eränderung seiner Farbe entsprechen könne, glaubt der 'erf. nicht voraussetzen zu können, dass diess bei einem alze eingetreten sei, dessen chemische Zusammensetzung

und einige seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften verändert worden sind.

Es widerspricht mithin die gleichzeitige Existenz eines rosenrothen und eines weissen Oxalats der Annahme einer den Manganoxydulsalzen eigenthümlichen Färbung durchaus nicht, da die Farblosigkeit des Oxalats mit 2HO von chemischen und physikalischen Verschiedenheiten herrühren kann, welche zwischen ihm und dem rosenrothen Salze existiren.

---

2) *Zusammensetzung des Athamantins.*

Zur Controle der Formel, namentlich der Gerhardt'schen verdoppelten des Athamantins hat Dr. A. Geyger (Ann. d. Chem. u. Pharm. CX, 359) einige Substitutionsproducte dargestellt und analysirt. Die Resultate dieser Analysen sprechen in der That für Gerhardt's Formel $C_{48}H_{30}O_{14}$.

Das zu den Versuchen dienende Athamantin wurde bis zur völligen Farblosigkeit aus heissem Weingeist umkrystallisirt und zeigte dann die von Winckler und Schnedermann beschriebene Krystallisationsweise und bei 100° getrocknet die bekannte Zusammensetzung:

$$C_{24}H_{15}O_7 \text{ oder } C_{48}H_{30}O_{14}.$$

			Berechnet.
C	67,36	66,81	67,0
H	7,68	7,44	7,0
O	—	—	26,0

Eine Nitroverbindung entsteht, wenn Athamantin in abgekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen wird. Aus der schliesslich gelb gewordenen Flüssigkeit fällt Wasser ein gelbes Pulver, welches leicht löslich in Alkohol, Aether und Ammoniak ist, beim Erhitzen verpufft und vorwaltend aus der Verbindung $C_{48}{H_{27} \atop (NO_4)_3}O_{14}$ besteht, aber von andern ähnlichen Substitutionsproducten nicht gut getrennt werden kann. Die Analyse ergab in 100 Th.:

			Berechnet.
C	53,34	53,72	50,97
H	4,35	5,03	4,78
N	8,00	—	7,43

Bromwasser verwandelt das Athamantin in eine gelbe klebrige Masse, die sich nicht zur Analyse eignet.

Weingeistige Athamantinlösung, welche durch Wasser in eine Emulsion verwandelt ist, wird durch vorsichtigen Zusatz verdünnten Chlorwassers in eine hellgelbe harzähnliche Substanz umgeändert, die annähernd aus $C_{48}H_{29}ClO_{14}$ besteht, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	63,32	02,02
H	7,68	6,24
Cl	8,28	7,34

Durch trocknes Chlorgas wird Athamantin zuerst gelb, zuletzt dunkel und dickflüssig, und kleine Tropfen von Valeriansäure setzen sich in der Röhre ab.

---

3) *Chloracetyl und Aldehyd.*

In der Voraussetzung, durch Einwirkung dieser beiden auf einander etwa die Säure $C_8H_6O_4$ zu erhalten ($C_4H_3O_2Cl$ und $C_4H_4O_2 = C_8H_6O_4$ und HCl), liess M. Simpson (Philos. Mag. (4.) XVII. No. 113. p. 195) bei 100° in zugeschmolzenem Rohr das Gemenge einige Stunden digeriren.

Nach der Einwirkung entwich kein Gas beim Oeffnen der Röhre und der Inhalt der letzteren begann erst bei 90° C. zu sieden, bei 140° ging fast Alles über. Durch Fractionirung erhielt man einen beträchtlichen Antheil zwischen 120 und 124° und dieser bestand aus $C_8H_7O_4Cl$, in 100 Th.:

				Berechnet.
C	38,65	38,95		39,18
H	5,68	5,77		5,71
Cl	—	—	28,00	28,97

Demnach haben sich einfach die beiden zusammengemischten Substanzen mit einander verbunden, ohne dass sich Chlorwasserstoff abgeschieden hätte. Der Be

weis dafür ist die Wiederabscheidung des Aldehyds, wenn die Verbindung vorsichtig mit Kali neutralisirt wird, wobei essigsaures Kali und Chlorkalium ausserdem sich bilden.

Durch kaltes Wasser wird die schwere ölartige Verbindung nur langsam, durch heisses sogleich zersetzt.

Es ist dieses dieselbe Verbindung, welche A. Würtz schon beobachtet hat (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3.) *XLIX*, 58) als Product der Einwirkung des Chlors auf Aldehyd, und welche dieser Chemiker als ein Chlorsubstitut des polymeren Aldehyds $C_8H_8O_4$ ansieht.

---

4) *Ein die Sulfate von Kupferoxyd und Eisenoxydul enthaltendes Mineral,*

welches F. Pisani (*Compt. rend.* 1859. *t. XLVIII.* (*No.* 16.) *p.* 807) von Constantinopel erhielt, beschreibt der Verf. wie folgt:

Es bildet warzenförmige Massen, oft von beträchtlicher Grösse, welche sich in Stalactiten einer Grotte finden, die in der Nähe einer Kupferkiesgrube im Innern der Türkei liegt. Seine Farbe ist wie die des gewöhnlichen Kupfervitriols, besonders auf frischem Bruche. Im Innern bemerkt man eine Unzahl kleiner Krystalle, welche oft die drusigen Massen überziehen. Es ist fast vollständig löslich in kaltem Wasser und hinterlässt einen kaum merkbaren Rückstand. An der Luft nimmt es oberflächlich eine Ockerfarbe an, in Folge der Oxydation des beträchtlichen Eisengehaltes.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	Verhältniss.
Kupferoxyd	15,56	3,14	} 1
Eisenoxydul	10,98	2,44	
Schwefelsäure	29,90	17,94	3
Wasser	43,56	38,72	7
	100,00		

entsprechend der Formel: $(\dot{Fe}Cu)\dddot{S} + 7\dot{H}$, welche gewöhnliches schwefelsaures Eisenoxydul vorstellt, in welchem ein Theil des Eisens durch Kupfer ersetzt ist.

XXXIV.
Ueber das Quercitrin.

Von

H. Hlasiwetz.

m Auszuge aus d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XXXVI, p. 40.)

Dieser Körper ist von Rigaud einer Untersuchung ıterzogen worden, die festgestellt hat, dass derselbe in e Classe der Glukoside gehört*). Er spaltete ihn in ıcker und einen indifferenten Körper, den er Quercetin ınnte.

Ich werde zeigen, dass der letztere noch einer weiten Zerlegung fähig ist, die für die Constitution desselben :ue Gesichtspunkte gewährt.

Quercitrin enthalten: *Quercus tinct.* (Chevreul), *Ruta av.* (Weiss und Kümmel), *Sophora japonica* (Stein), *ıpparis spin.* (Rochleder und Hlasiwetz), und ich veruthe mit Grund, auch *Rhamnus tinct.*, *Reseda luteola* und *ıuja occid.* Zuletzt entdeckte es Prof. Rochleder in lättern und Blüthen von *Aesculus hippocastanum.*

Rochleder hatte die Absicht, um der Vervollständiıng einer physiologisch-chemischen Studie der letzteren flanze willen, eine nochmalige Untersuchung des Quer.trins vorzunehmen. Die grosse Ausdehnung seiner Aufabe aber bestimmte ihn, auf meinen Antrag, diesen Theil u bearbeiten, einzugehen, und er überliess mir eine hierzu inreichende Menge des nach einem von ihm befolgten ehr einfachen Verfahren **) gewonnenen Materials.

Bei meiner weiteren Untersuchung hat sich Herr ı. Pfaundler mehrfach betheiligt und die mit * bezeichneten Analysen sind von ihm ausgeführt.

Ich begann mit Versuchen, das Quercetin zu zersetzen,

*) Dies. Journ. LXI, 448.

**) Dies. Journ. LXXVII, 34.

und habe ausser anderen vornehmlich die nachfolgende Methode befolgt, die aber, wie ich gleich bemerken will, nur insofern von Bedeutung ist, als es nach ihr überhaupt gelingt, eine Spaltung und Isolirung der Producte herbeizuführen, die sich jedoch aus Gründen, die sich im Verlaufe dieses Berichtes ergeben werden, nicht auch durch eine angemessene Ausbeute empfiehlt.

I.

In die heisse, sehr concentrirte Lösung von drei Theilen Kalihydrat, die sich in einer Silberschale befindet, wird ein Theil Quercetin eingetragen, kochend eingedampft und zuletzt die Masse so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe, auf einem Uhrglas in Wasser gelöst, ihre gelbe Farbe an den Rändern und dünnen Schichten schnell in eine dunkelrothe verwandelt und von Salzsäure nicht mehr flockig gefällt wird. Vom Feuer genommen, wird sofort Wasser zugethan und die augenblicklich roth werdende Lösung mit Salzsäure neutralisirt.

Nach dem Erkalten und einigem Stehen hat sich die Flüssigkeit meistens mit veränderlichen Mengen einer flockigen Ausscheidung erfüllt, von der man abfiltrirt (*A*).

Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Salzrückstand mit Alkohol ausgezogen, von der braunen Tinctur der Alkohol abdestillirt und der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen.

In dieser Lösung hat man nun zwei Substanzen, die durch Bleizucker getrennt werden können. Während die eine (*B*) davon nicht gefällt wird, geht die andere (*C*) in den entstehenden bräunlich gefärbten reichlichen Niederschlag ein.

II.

B. Aus der vom Bleiniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die wieder filtrirte Lösung schnell eingedampft. In dem stark concentrirten Rest bilden sich nach einiger Zeit Krystalle, die noch sehr gefärbt sind.

Nach Entfernung der Mutterlaugen löst man wieder und entfärbt mit Thierkohle. Die gereinigte Lösung liefert den Körper in Krystallen, die ich keine Mühe hatte wieder zu erkennen, nachdem ich sie nicht lange zuvor erst entdeckt und ausführlicher untersucht hatte. Sie sind: *Phloroglucin*, dieselbe dem Orcin so ähnliche Zuckerart, die ich als Zersetzungsproduct des Phloretins gefunden habe*). Die Uebereinstimmung der Eigenschaften und des Ver- Verhaltens des Phloroglucins mit denen des Körpers aus Quercetin war vollständig.

Jeden Zweifel über die Identität hebt die Elementaranalyse:

I. 0,234 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,4885 Kohlensäure und 0,105 Grm. Wasser.

II. 0,3025 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 100° C. 0,068 Grm. Wasser.

III. 0,2820 Grm. lufttrockner Substanz verloren bei 100° C. 0,0632 Grm. Wasser.

Wasserfreies Phloroglucin.	$C_{12}H_6O_6$.	Gefunden.
C	57,13	56,93
H	4,76	4,98

Wasserhaltiges Phloroglucin. $C_{12}H_6O_6+4HO$.		Gefunden. II.	Gefunden. III.
$C_{12}H_6O_6$	77,78	—	—
4HO	22,22	22,47	22,41

III.

C. Der Bleiniederschlag wird mit Wasser angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelblei mit heissem Wasser ausgewaschen. Die vereinigten, stark gefärbten Flüssigkeiten werden in einer Retorte, durch die ein Strom Wasserstoff streicht, bis auf ein kleines Volum eingekocht und unter einer Glocke zum Krystallisiren hingestellt.

Die nach mehreren Tagen erhaltenen braunen Krystalle werden kochend gelöst, die Lösung mit Thierkohle

*) Dies. Journ. LXVII, 105.

entfärbt und heiss filtrirt. Die Flüssigkeit erfüllt sich mit schönen feinen, seidenglänzenden Nadeln.

Dieses zweite Spaltungsproduct des Quercetins ist wenngleich sehr schwache Säure, ihrem chemischen halten (auch dem Aeussern) nach, der Gallussäure unähnlich. Ich will sie *Quercetinsäure* nennen.

In kaltem Wasser wenig löslich, vollkommen in sem und daraus schnell krystallisirend. Leicht lösli Alkohol und auch in Aether. Die wässrige Lösung sich beim Stehen an der Luft nach und nach gelb reagirt äusserst schwach sauer und schmeckt etwa stringirend.

Die Krystalle der Quercetinsäure verwittern i Wärme. In einer Röhre erhitzt, sublimirt ein Theil. S solution wird von Quercetinsäurelösung reducirt. I chlorid färbt sie intensiv blauschwarz wie Gallus Eine andere Farbenreaction aber zeichnet den Körpe die von ähnlicher Schönheit und Empfindlichkeit häufig vorkommt. Sie ist bedingt durch die Einwi von Luft oder Sauerstoff auf eine alkalisch gemacht sung.

Bringt man zu einer Lösung, die äusserst ver sein kann, einen Tropfen einer alkalischen Lauge, so sie sich gelb; bringt man sie dann an die Luft, so wi allmählich prächtig carminroth. Löst man Quercetin in concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung, so die Lösung rothbraun.

Wasser fällt dann rothe Flocken, welche glei die Eigenschaft haben, sich in verdünnten Alkalien Ammoniak mit schönster Purpurfarbe zu lösen. Die stehenden Analysen der Quercetinsäure beziehen sic Substanzen verschiedener Bereitung. Sie sind theil chromsaurem Bleioxyd, theils mit Kupferoxyd und S stoff ausgeführt.

Der Körper entlässt sein Krystallwasser vollst bei anhaltendem Trocknen zwischen 120—130°.

I. 0,2482 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,540 Kohlensäure und 0,080 Wasser.

II. 0,2389 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,521 Grm. ohlensäure und 0,0814 Wasser.

*III. 0,2421 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,529 rm. Kohlensäure und 0,0845 Wasser.

IV. 0,2056 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,445 Grm. ohlensäure und 0,068 Wasser.

V. 0,2942 Grm. lufttrockne Substanz verloren 0,0460 'asser.

VI. 0,2826 Grm. lufttrockne Substanz verloren 0,0434 'asser.

VII. 0,2872 Grm. lufttrockne Substanz verloren 0,0451 'asser.

VIII. 0,2428 Grm. lufttrockne Substanz verloren 0,0372 'asser.

		Berechnet.	I.	II.	III.	IV.
C_{34}	204	59,30	59,29	59,42	59,59	59,02
H_{12}	13	3,48	3,58	3,78	3,87	3,67
O_{16}	128	37,22	—	—	—	—
	344	100,00				

Für die krystallisirte Substanz:

		Berechnet.	V.	VI.	VII.	VIII.
$C_{34}H_{12}O_{16}$	344	—	—	—	—	—
7HO	63	15,47	15,60	15,35	15,70	15,32

Die Menge dieser kostbaren Substanz, die ich eralten hatte, war nicht gross genug, um mit Erfolg die Darstellung von Salzen zu versuchen, die überdiess bei er wenig ausgesprochenen Säurenatur des Körpers eine ewisse Unbeständigkeit voraussehen liessen, die sie als tützen einer Formel vielleicht wenig empfohlen haben würden.

Aus demselben Grunde kann ich über seine Zeretzungsproducte vor der Hand Ausführliches nicht mitheilen.

Ich will hoffen, dass der Körper noch einmal unter Verhältnissen gefunden werden wird, die die Erlangung grösserer Mengen für ein umfassendes Studium gestatten.

Inzwischen halte ich bei der Sorgfalt, die auf die mitgetheilten Resultate verwendet wurde, doch die angegebene Formel für richtig, und man mag sich leicht über-

zeugen, dass keine andere mit den analytischen Ergebnissen besser in Einklang zu bringen ist.

Diese Formel unterscheidet sich von der Formel des Aesculetins = $C_{36}H_{12}O_{16}$, eines Körpers, der der Quercetinsäure an Charakter sehr verwandt ist, um — C_2: das ist in den Beziehungen einer andern Reihe ausgedrückt, ein Verhältniss wie zwischen Acrylsäure und Essigsäure.

Am nächsten scheint mir die Quercetinsäure der Ellagsäure zu stehen, wofür ausser einer gewissen Aehnlichkeit der Erscheinung und der Reactionen auch vornehmlich die Formel spräche:

$$\begin{array}{lll} & C_{34}H_{12}O_{16} & \text{Quercetinsäure,} \\ & C_{28}H_6\,O_{16} & \text{Ellagsäure,} \\ \hline \text{Diff.} & C_6\,H_6. & \end{array}$$

Es ist leicht einzusehen, dass bei dem grossen Einfluss, den Alkalien und Luft auf die Quercetinsäure ausüben, (ein Verhältniss, worin sie der Pyrogallussäure kaum nachsteht), die Methode, das Quercetin mit Kali zu zerlegen, eine bedeutende Menge derselben gefährden muss.

In der That ist die Ausbeute der angewandten Quercetinmenge nicht entsprechend, und ein grosser Theil findet sich zersetzt in den braunen dicken Mutterlaugen.

Gleichwohl ist mir ein besseres Verfahren nicht bekannt geworden.

Die hohe Temperatur, die man der Kalimasse geben muss, verbietet eine Operation in Glasgefässen, wo sich wenigstens die Luft abhalten oder verdrängen liesse (obwohl, weil man darauf angewiesen ist, Proben zu ziehen, auch darin ein Uebelstand begründet wäre).

Durch schwächere Alkalien (Baryt) konnte ich eine Spaltung nicht erzielen, und als Quercetin mit verdünnter Kalilauge, in einer Röhre befindlich, der Temperatur von 160° und dem entsprechenden Drucke (in einem Frankland'schen Apparate) ausgesetzt wurde, war der Spaltung desselben eine tiefer gehende Zersetzung der Producte gefolgt.

IV.

In I. ist einer Substanz (*A*) Erwähnung gethan, welche sich ausscheidet, wenn die in Wasser gelöste und mit Salzsäure neutralisirte Kalischmelze einige Zeit steht.

Diese Masse, zunächst flockig und grünlichgelb, abfiltrirt und ausgewaschen, löste sich in viel siedendem Wasser theilweise.

Der ungelöste Antheil ist Quercetin, welches der Zersetzung durch Kali entgangen war. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit aber bildete sich mehrmals eine Krystallisation eines anderen Körpers, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus glänzenden Schüppchen bestand, locker voluminös, mit einem Stich ins Grünliche. Kaltes Wasser löste nur Spuren, siedendes vollständig.

Die alkoholische Lösung wurde von Eisenchlorid schmutzig dunkelgrün gefärbt, Silbersolution reducirt. Der bemerkenswertheste Unterschied in den Reactionen von denen des Quercetins war, dass seine Lösung, mit einem Alkali versetzt, an der Luft schön grün wurde.

(Eine Quercetinlösung bräunt sich in diesem Falle.)

Ich konnte es nicht in meine Gewalt bekommen, den Körper immer in gleicher Menge, ja ihn überhaupt sicher entstehen zu machen. Ich erhielt ihn einige Male gar nicht oder in ganz kleiner Menge. Sicher ist, dass der Körper noch mit dem Quercetin grosse Aehnlichkeit hat und wenigstens aus denselben Bestandtheilen gebildet ist. Wenn man ihn neuerdings mit Kali in der Hitze behandelt, so zeigt er fast dieselben Erscheinungen wie das Quercetin und man erhält wieder etwas Phloroglucin und Quercetinsäure. Einer völligen Zerlegung scheint er jedoch mehr Widerstand entgegenzusetzen als das Quercetin.

Gegen Kohle verhält er sich wie ein Farbstoff. In Lösung wird er von derselben zurückgehalten.

Die Analyse ergab (bei 100° anhaltend getrocknet):

*0,1482 Grm. Substanz gaben 0,3392 Grm. Kohlensäure und 0,0573 Grm. Wasser.

*0,2140 Grm. Substanz gaben 0,4883 Grm. Kohlensäure und 0,0781 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

C	62,42	62,23
H	4,29	4,05

Auf seine muthmaassliche Constitution will ich im Folgenden zurückkommen.

V.

Phloroglucin und Quercetinsäure als Spaltungsproducte des Quercetins erkannt, handelt es sich zunächst darum, mit den Formeln dieser beiden die des Quercetins in Einklang zu bringen.

Rigaud*) berechnet aus seinen Analysen in Uebereinstimmung mit dem Zuckergehalte des Quercitrins für das Quercetin $C_{24}H_9O_{11}$. Würtz**) hebt hervor, dass auch die Formel $C_{26}H_{10}O_{12}$ sich den Analysen Rigaud's anpassen lasse.

Gerhardt***), der Phloridzin und Quercitrin homologisirt, nimmt für Quercetin $C_{24}H_8O_{10}$ an.

Ich glaube, das Quercetin ist $C_{46}H_{16}O_{20}$ und liefert unter Wasseraufnahme die gefundenen Zersetzungsproducte.

$$\underbrace{C_{46}H_{16}O_{20}}_{\text{Quercetin.}} + 2HO = \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin.}} + \underbrace{C_{34}H_{12}O_{16}}_{\text{Quercetinsäure.}}$$

Die von Rigaud veröffentlichten Analysen des Quercetins entsprechen aber nicht sowohl der Formel $C_{46}H_{16}O_{20}$ als vielmehr $C_{46}H_{16}O_{20} + HO$.

	$C_{46}H_{17}O_{21}$.	Rigaud.			
C	59,87	59,15	59,05	59,26	59,48
H	3,66	4,05	4,35	4,27	3,84

Es scheint, dass, obwohl Rigaud die Temperatur nicht angiebt, bei welcher sein Präparat getrocknet war, sich seine Analysen auf bei 100° getrocknetes beziehen.

Ich habe mich überzeugt, dass diese Temperatur nicht im Stande ist, alles Wasser zu entfernen; dass es aber auch ungemein schwer ist, eine vollständige Entwässerung

*) Dies. Journ. LXIII, 94.

**) Ann. de Chim. et Phys. XLII, 546.

***) Lehrbuch. IV, 355.

ərbeizuführen, dass sogar wahrscheinlich die letzten 'assermengen erst bei Temperaturen entweichen, die nahe ı der Zersetzungsgrenze der Substanz liegen.

Die folgenden Analysen scheinen mir dafür zu sprechen:

a) (Mehrere Tage bei 100° zuletzt 6 Stunden bei 120° etrocknet.)

*I. 0,281 Grm. Substanz gaben 0,6165 Kohlensäure nd 0,0941 Wasser.

II. 0,3048 Grm. Substanz gaben 0,667 Kohlensäure nd 0,1034 Wasser.

	$C_{46}H_{17}O_{21}$.		
C	59,87	59,82	59,65
H	3,66	3,71	3,76

b) (Bei 200° getrocknet.)

I. 0,2521 Grm. Substanz gaben 0,558 Kohlensäure und 0835 Wasser.

*II. 0,2951 Grm. Substanz gaben 0,6508 Kohlensäure ıd 0,0944 Wasser.

*III. 0,2977 Grm. Substanz gaben 0,6571 Kohlensäure nd 0,0955 Wasser.

*IV. 0,299 Grm. Substanz gaben 0,6638 Kohlensäure nd 0,100 Wasser.

	$2(C_{46}H_{16}O_{20}+aq.)$	I.	II.	III.	IV.
C	60,46	60,36	60,15	60,20	60,54
H	3,61	3,68	3,55	3,56	3,71

Die Formel $C_{46}H_{16}O_{20}$ würde verlangen C 61,06 H 3,54.

Zwischen 200—220° ist eine Gewichtsabnahme der 'ocknenden Substanz kaum mehr wahrzunehmen; darüber inaus erhitzt ist man vor Zersetzung nicht mehr sicher nd die Substanz wird missfarbig.

Erhält man das Quercetin andauernd zwischen 30—250°, so findet man, dass es sich in eine verfilzte lasse grösserer glänzender gelber Nadeln verwandelt hat, urchsetzt mit zersetzter missfarbiger, pulvriger Substanz, on der es leider nicht getrennt werden konnte. Diese Nadeln sind sublimirtes Quercetin. Auch zwischen Uhrgläsern kann man dieses Product erzielen. Leider aber erfährt durch die hohe Temperatur der grössere Theil eine tiefere Zersetzung, es bildet sich viel kohlige Masse, und

ohne bedeutende Opfer an Material ist es nicht möglich, zur Untersuchung hinreichende Mengen zu erhalten, was ich um so mehr bedauern muss, als höchst wahrscheinlich dieses Product ganz wasserfrei, der vermutheten Zusammensetzung entsprechen würde.

Je nach seinem Wassergehalt zeigt das Quercetin auch eine verschiedene Färbung. Erhitzt man dasselbe in alkoholischer, mit etwas Salzsäure angesäuerter Lösung und verdampft dann den Alkohol in einem Destillirgefäss, so fällt es aus der concentrirten Lösung in satt orangegelben Krystallen heraus. Diese Farbe behält es bei, wenn man das Product neuerdings aus Alkohol umkrystallisirt. Giesst man solch alkoholische Lösung in Wasser, so fällt es mit fast strohgelber Farbe heraus. Trocknet man das orangegelbe Präparat bei 200°, so wird es lichtgelb mit einem grünlichen Stich.

Das orangegelbe, lufttrocken analysirt, gab:

0,2803 Grm. Substanz gaben 0,5995 Grm. Kohlensäure und 0,0935 Grm. Wasser.

Für $C_{46}H_{16}O_{20}+2$ aq. hat man:

	Rechnung.	Versuch.
C	58,7	58,3
H	3,8	3,7

Wenn die Quercetinsäure mit der Ellagsäure als homolog, und nach Analogie dieser als zweibasisch betrachtet werden dürfte, man sie also schriebe $\left.\begin{matrix}C_{34}H_{10}O_{12}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ wenn ferner Phloroglucin $=\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ wäre, so ergäbe sich für das Quercetin die nähere Formel $\left.\begin{matrix}C_{34}H_{10}O_{12}\\H\,.\,C_{12}H_5\,O_4\end{matrix}\right\}O_4$ und es würde demnach nach Art der sauren Aether constituirt sein. Der Körper *A*, dessen ich in IV gedachte, könnte dann als die entsprechende neutrale Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{34}H_{10}O_2\\2(C_{12}H_5\,O_4)\end{matrix}\right\}O_4 = C_{58}H_{20}O_{24}$ angesehen werden.

	$C_{58}H_{20}O_{24}$.	Gefunden.	
C	62,14	62,42	62,23
H	3,57	4,29	4,06

Die Bildungsweise dieses Körpers widerspräche dieser Auffassung nicht; die eben in Freiheit gesetzte Säure und das Phloroglucin würden sich (im *Status nascens* gewissermaassen) wieder theilweise mit einander vereinigen. Für diese Ansicht lässt sich nur anführen, dass dieser Körper durch einige Reactionen sich als bestimmt verschieden von Quercetin charakterisirt, doch wie dieses in Phloroglucin und Quercetinsäure zerlegbar ist, dass endlich seine Zusammensetzung ziemlich der angenommenen Formel entspräche.

(Vergleicht man die Eigenschaften des von Chevreul entdeckten und zuletzt von Dr. Moldenhauer (d. Journ. LXX, 428) untersuchten *Luteolins* aus *Reseda luteola* mit denen des Quercetins, so wird man finden, dass dieselben fast durchgängig übereinstimmen; die Angaben hierüber sind wenigstens nahezu gleichlautend.

Allein Moldenhauer fand im Luteolin um 3 p.C. Kohlenstoff mehr als Rigaud im Quercetin, und fast um 2 p.C. mehr, als die von mir vorgeschlagene Formel verlangt, während der Wasserstoffgehalt ihr entspräche. Etwas mehr nähern sich dagegen die Zahlen Moldenhauer's denen, die für den eben besprochenen Körper gefunden sind, der doch dem Quercetin noch in sehr vielen Beziehungen gleicht.

	Moldenhauer.				
C	62,50	63,00	62,77	62,72	62,89
H	3,70	4,08	3,91	3,77	3,72

Ziemlich sicher könnte man ferner behaupten, dass Rhamnin und Rhamnetin (aus *Rhamnus tinct.*) dasselbe ist wie Quercitrin und Quercetin. Die Originalabhandlung Gellatly's, der zuletzt die Versuche Kane's über diesen Gegenstand wieder aufgenommen hat, steht mir nicht zu Gebote*). Dem Auszuge derselben im chemischen Centralblatt 1858, p. 477 entnehme ich zum Vergleiche nur die Zahlen:

*) *Edinburgh new. phil. Journ. Vol. VII, p. 252.*

	Rhamnin. Gellatly.	Quercitrin *). Bolley.	Hlasiwetz.
C	52,10	52,48	52,50
H	5,78	4,95	5,04

	Rhamnetin. Gellatly.	Quercetin. Rigaud, Mittel dreier Versuche.
C	59,41	59,23
H	4,38	4,13

Thujin und Thujetin aus *Thuja occ.*, von Kawalier untersucht (dies. Journ. LXXIV, 12), stehen ohne Zweifel dem Quercitrin und Quercetin auch sehr nahe.

Man findet ausser in der grünen Färbung, die das Thujetin mit Alkalien liefert, kaum einen wesentlichen Unterschied in den Verhältnissen dieser Körper.

Ihre Zusammensetzung ist von grosser Uebereinstimmung.

	Kawalier. Thujin.					Bolley. Hlasiwetz. Quercitrin.	
C	52,79	52,82	52,63	52,85	52,88	52,48	52,50
H	4,94	5,06	5,01	5,15	5,06	4,95	5,04

	Thujetin. Kawalier.			Quercetin. Rigaud im Mittel.
C	59,13	59,20	59,48	59,23
H	4,02	4,03	4,22	4,13

Es würden jetzt einige einfache Versuche hinreichen zu beweisen, ob, wie ich vermuthe, in diesen drei Fällen Identitäten vorliegen, oder welcher Art überhaupt die gewiss sehr nahen Beziehungen zwischen diesen Körpern sind.

VI.

Für die Formel des Quercitrins sind nun die nöthigen Daten gleichfalls gegeben. Diese Formel muss die Elemente des Zuckers, des Phloroglucins und der Quercetinsäure in sich vereinigen. Es wird maassgebend sein, dass die Menge des Zuckers, die sich quantitativ bestimmen lässt, wie Rigaud schon gethan, mit dieser Formel übereinstimme. Diesen letzten Punkt im Auge behalten, ergäbe sich für die wasserfreie Substanz

*) Vergl. weiter unten.

$$C_{70}H_{36}O_{40} = \left. \begin{matrix} 2(C_{12}H_{12}O_{12}) \\ C_{12}H_6\ O_6 \\ C_{34}H_{12}O_{16} \end{matrix} \right\} - 6HO.$$

Diese Formel verlangt 46,3 p.C. Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$).

Rigaud fand 44,95 und 44,99 p.C.

Diese Werthe sind allerdings nur annähernd, allein man weiss, dass man in solchen Fällen eine scharfe Uebereinstimmung schwer erzielt. Die Differenz zwischen Berechnet und Gefunden beträgt 1,4 p.C., und in dieser Fehlergrenze bewegen sich auch die Versuche Rigaud's unter einander.

(Er fand zwischen 43,57 u. 44,99 p.C.) D. Journ. LXIII, 94.

Ich will nun zu zeigen versuchen, in welcher Weise sich die in ziemlicher Anzahl und von verschiedenen Chemikern vorliegenden Quercitrin-Analysen der vorgeschlagenen Formel $C_{70}H_{36}O_{40}$ anpassen lassen und daran die Resultate der Versuche reihen, die zuletzt mit diesem Körper vorgenommen wurden.

a) Wasserhaltige Substanzen.

VII. ist mit neuer Substanz, unter der Luftpumpe getrocknet, ausgeführt.

VII. 0,2666 Grm. gaben 0,496 Grm. Kohlensäure und 0,123 Grm. Wasser.

	$C_{70}H_{36}O_{40}$ + 6 aq.	Bornträger.*)		Stein.**)			Rochleder u. Hlasiwetz.***)	
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	50,60	50,34	50,27	50,66	50,94	50,92	50,15	50,74
H	5,06	5,55	5,54	5,59	5,59	5,52	5,70	5,12

Bolley's Analysen†) müssen sich nothwendig auf eine Substanz mit kleinerem Wassergehalt beziehen. In der That lassen sie sich mit der Formel $C_{70}H_{36}O_{40}$ + 2 aq. vereinigen. Dieselben Zahlen fand ich für ein Präparat, welches mehrere Tage lang bei 100° getrocknet war.

*) Ann. d. Chem. LIII, 385.

**) Programm der polyt. Schule in Dresden 1853. Dies. Journ. LVIII, 406.

***) Dies. Journ. LVI, 99,

†) Ann. d. Chem. XXXVII, 101.

I. 0,295 Grm. Substanz gaben 0,568 Grm. Kohlensäure und 0,134 Grm. Wasser.

		Bolley.	
	$C_{70}H_{36}O_{40}+2$ aq.	Mittel aus 5 Anal.	I.
C	52,89	52,48	52,50
H	4,79	4,95	5,04

b) Wasserfreie Substanz.

Der Formel $C_{70}H_{36}O_{40}$ nahezu entsprechende Zahlen liegen von Rigaud und Stein vor. Die Analyse IV ist mit Quercitrin ausgeführt, welches nahezu bis zum Schmelzpunkte erhitzt war, nachdem es zuvor lange Zeit bei 100° erhalten worden.

*IV. 0,301 Grm. Substanz gaben 0,5965 Grm. Kohlensäure und 0,1396 Grm. Wasser.

Bei I und II ist die Temperatur des Trocknens nicht angegeben.

III war aus Essigsäure krystallisirt.

		Rigaud.		Stein.	
	$C_{70}H_{36}O_{40}$.	I.	II.	III.	IV.
C	54,12	53,47	53,66	53,69	54,05
H	4,64	4,91	5,22	4,90	5,15

VII.

Bezüglich der im Vorstehenden der Formel des Quercitrins zu Grunde gelegten Zuckermengen muss ich jedoch einen Umstand hervorheben, welcher etwas Auffälliges hat und dessen nähere Deutung ich einer späteren Bestätigung anheimgebe.

Das zu meinen Versuchen dienende Quercitrin, über dessen Echtheit und Reinheit gewiss nach allen Verhältnissen und Analysen kein Zweifel sein kann, welches ich zudem in Mengen zur Verfügung hatte, die eine mehrfache Wiederholung der Versuche erlaubten, enthielt nicht jene Quantität Zucker, wie sie Rigaud fand und wie ich sie einmal bei einem Präparat aus *Capparis sp.* auch erhalten hatte, sondern etwa um ein Drittel weniger.

Die nach der Methode von Fehling ausgeführten Bestimmungen ergaben:

*I. 0,3223 Grm. Quercitrin gab 0,0947 Grm. Zucker = 29,39 p.C.

*II. 0,3195 Grm. Quercitrin gab 0,0858 Grm. Zucker = 26,87 p.C.

*III. 0,3371 Grm. Quercitrin gab 0,0906 Grm. Zucker = 26,89 p.C.

*IV. 0,2990 Grm. Quercitrin gab 0,0812 Grm. Zucker = 27,18 p.C.

V. 0,3460 Grm. Quercitrin gab 0,0998 Grm. Zucker = 28,84 p.C.

VI. 0,2714 Grm. Quercitrin gab 0,0762 Grm. Zucker = 28,06 p.C.

Auf die Formel des Quercetins ist das natürlich ohne Einfluss, allein die des Quercitrins musste sich diesen Gehalten nach wesentlich ändern. Offenbar muss sie niedriger werden. Sucht man sie mit den Analysen zu vereinbaren, so führen sie zu $C_{58}H_{30}O_{34}$. Man hat dann für die wasserfreien und wasserhaltigen Substanzen:

$C_{58}H_{30}O_{34}$.	Mittel aller Analysen. (Rigaud, Stein, Pfaundler.)
C 53,53	53,58
H 4,61	5,03

$C_{58}H_{30}O_{34}$ + aq.	Mittel aller Analysen. (Bolley, Hlasiwetz.)
C 52,80	52,49
H 4,70	4,99

$C_{58}H_{30}O_{34}$ + 4 aq.	Mittel aller Analysen. (Bornträger, Stein, Rochleder, Hlasiwetz.)
C 50,72	50,56
H 4,95	5,50

Die Formel $C_{58}H_{30}O_{34}$ verlangt ferner 27,6 p.C. Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$).

Gefunden ist im Mittel von 6 Versuchen 27,87 p.C. Zucker.

Nun hat Rigaud als Formel des Quercitrinzuckers $C_{12}H_{15}O_{15}$ gefunden*). Hieraus würde folgen:

$$\underbrace{C_{58}H_{30}O_{34}}_{\text{Quercitrin.}} + HO = \underbrace{C_{12}H_{15}O_{15}}_{\text{Zucker.}} + \underbrace{C_{46}H_{16}O_{20}}_{\text{Quercetin.}}$$

*) Dies. Journ. LXIII, 94.

Die nächste Erklärung, die man für diese so verschiedenen Zuckermengen zu geben versucht sein wird, ist gewiss, dass das *Quercetin* dem Einflusse der Säuren nicht ganz widersteht und vielleicht von denselben ein Theil Phloroglucin freigemacht wird, welches, wie ich früher mitgetheilt habe, eine Kupferlösung so reducirt wie Traubenzucker. Allein directe Versuche bestätigen diese Vermuthung keineswegs. Ich habe Quercetin Tage lang mit viel concentrirterer Säure gekocht, als zur Spaltung des Quercitrins nothwendig ist, und keine Reductionserscheinungen mit der neutralisirten Flüssigkeit erhalten können. Eben so wenig zeigten sich die Zuckermengen des Quercitrins wesentlich vermehrt, als es doppelt so lang wie zuvor mit verdünnter Säure im Sieden erhalten worden war. Selbst als Quercetin, mit mässig starker Essigsäure übergossen, die Flüssigkeit mit Salzsäuregas gesättigt und das Ganze in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit einer Temperatur von 120° ausgesetzt wurde, war kaum eine Spur zersetzt worden, nur hatte sich das anfangs aus mikroskopischen lichtgelben Krystallen bestehende Präparat in glänzende dunklere, mit freiem Auge unterscheidbare Nadeln verwandelt, offenbar nur der Uebergang der wasserhaltigen in die wasserfreie Substanz.

Es scheint also wirklich, dass es Quercitrine giebt, welche wechselnde Mengen Zucker enthalten.

Ich werde in dieser Ansicht bestärkt durch die folgende Mittheilung, die mir Prof. Rochleder über ein Präparat machte, das aus Kastanienblättern gewonnen war.

„In den Kastanienblättern habe ich vor drei Jahren eine schön gelbe, in Körnern, wie Mohnsamen, nur etwas kleiner krystallisirte Verbindung gefunden, die mit Sorgfalt von Kawalier analysirt wurde.

Ich spaltete sie mit Salzsäure. Das Spaltungsproduct war Quercetin. 0,3882 Grm. Substanz gaben 384,9 C.C. Flüssigkeit, von der 44 C.C. 0,025 Grm. Zucker enthielten. Das ist 56,3 p.C. Daraus ergab sich für die Verbindung, die ich Queräscitrin nannte, folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Kavalier.	
C	82	42,45	52,35	52,54
H	46	4,90	5,01	5,09
O	50	42,65		

Das gewonnene Quercetin enthielt:

	$C_{46}H_{16}O_{20}+2$ aq.		Kavalier.
C	46	58,72	58,66
H	18	3,83	3,93
O	22	37,45	

$$C_{82}H_{46}O_{50} = \underbrace{C_{46}H_{16}O_{20}}_{\text{Quercetin.}} + 3(C_{12}H_{12}O_{12}) - 6HO.$$

Die Formel $C_{82}H_{46}O_{50}$ würde 57,5 p.C. Zucker verlangen. Gefunden 56,3.

Damit hätten wir eine dritte Art Quercitrin von grösserem Zuckergehalte als die beiden anderen.

Dass ein solcher Fall vereinzelt stehen sollte, ist nicht wahrscheinlich; er erinnert an das Verhältniss von Caïncin zu Saponin (Rochleder) und an die natürlichen Fette mit ihren wechselnden Gehalten an festen und flüssigen Fettsäuren; er zeigt auch neuerdings, wie die qualitativen und quantitativen Zuckerbestimmungen bei den Untersuchungen der Glukoside die grösste Berücksichtigung verdienen.

VIII.

Es ist demnach — hebt man aus der vorstehenden Untersuchung die wichtigsten Punkte kurz hervor — das Quercitrin ein dem Phloridzin in gewisser Hinsicht ähnlicher Körper. Es enthält zwei Zuckerarten wie dieses, Traubenzucker (oder den höchst ähnlichen Quercitrinzucker) und Phloroglucin; der dritte Bestandtheil ist wie beim Phloridzin eine, wenngleich ohne Vergleich schwächere und unbeständigere Säure.

Das Phloroglucin gewinnt durch dieses Wiederauffinden etwas an Bedeutung, denn nachgerade findet man es schon in wenigstens neun sehr verbeiteten Pflanzen; in einigen (Aepfel-, Birnen-, Pflaumen-, Kirschbaum) als Phloridzin, in anderen (Färbereiche, Kapern, Raute, Gelbbeeren, Kastanien etc.) als Quercitrin. Die Säure des Quercitrins gehört wahrscheinlich mit der Ellagsäure in eine homologe

Reihe, während sie sich vom Aesculetin um $-C_2$ unterscheidet.

Diese Säure als zweibasisch genommen, gestalten sich die Formeln des Quercitrins, Quercetins und eines intermediären Körpers (*A*) nach Analogie zusammengesetzter neutraler oder saurer Aether (oder Fette), in welchen die abscheidbaren Zuckerarten die Rolle der Alkohole übernommen haben.

Das Vorkommen und die Eigenschaften des Quercitrins und seiner Spaltungsproducte, namentlich der Quercetinsäure, lassen ungezwungen noch einige pflanzenphysiologische Andeutungen für das Capitel der Blüthen- und Blätterfarbestoffe zu, welche, bei der Dürftigkeit unserer Kenntnisse in demselben, vielleicht nicht fruchtlos hier einen Platz finden mögen.

Als Blüthenfarbesoff ist das Quercitrin nunmehr in einigen Fällen nachgewiesen (*Ruta*, *Capparis*, *Aescul. hipp.* etc.).

Die Blüthen von *Ruta*, *Reseda* etc. sind gelb, die der Kastanien weiss mit gelben Adern. Rochleder hat darauf aufmerksam gemacht, dass die gelben Makel, welche die letzteren in gewissen Entwickelungsperioden erhalten, dem Quercitrin zuzuschreiben sein müssen*). Die gelben Zeichnungen der Kastanienblüthen gehen aber, wie man weiss, später zum Theil in rothe über; eine Species von Kastanien ist sogar durch fast rosenrothe Blüthen ausgezeichnet, und es ist wohl nicht sehr gewagt, zu behaupten, dass diese Färbung nur von der Quercetinsäure herrührt, die unter dem Einflusse von Alkalien und Sauerstoff dieselbe in ausgezeichnetster Weise liefert. (Dieselben Farbenübergänge von Weiss in Gelb und Roth finden sich bekanntlich noch überaus häufig, so bei *Narcissus*, den Blüthen der Prunus-Arten u. v. a.).

Es wird also in bestimmten Wachsthumsphasen in Blüthen, in denen sich ein Körper wie Quercitrin oder Quercetin findet (und wahrscheinlich ist deren Verbreitung grösser als man glaubt), sich derselbe ähnlich zersetzen

*) Dies. Journ. LXXVII, 35.

können, wie man das künstlich thun kann, und es genügt dann eine Spur Quercetinsäure zum Beispiel, um ein lebhaftes Gefärbtsein der Blüthen zu bewerkstelligen.

Ich habe durch einen Versuch gefunden, dass ein Milligrm. Quercetinsäure genügt, um eine Wassermenge von 10 Liter, die mit etwas Alkali versetzt war, noch deutlich und schön rosenroth zu färben. Allein gerade Quercetin und Quercetinsäure können noch eine Reihe der mannigfaltigsten Farben hervorbringen.

Quercetinlösungen werden durch äusserst kleine Mengen von Eisenoxydlösungen intensiv und schön *grün* gefärbt.

Löst man zum andern auf einem Uhrglase, das man auf eine weisse Fläche gesetzt hat, eine Spur Quercetinsäure in Wasser und bringt mittelst eines Glasstabes einen Tropfen höchst verdünnter neutraler Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich prächtig *blau*. Sind die Lösungen concentrirter, so ist die Farbe dunkel, fast schwarzblau.

Nehmen wir nun für einen Augenblick an, eine Pflanze, die viele Spielarten zu geben im Stande ist, wie die Hyacinthe, Dahlie, Tulpe etc., die man in weissen, gelben, rothen, blauen und violetten Varietäten ziehen kann, enthielte Quercitrin, so könnte man sehr einfach, welches auch die Geheimnisse der verschiedenen Zellenfunctionen sein mögen, alle diese Farben, selbst die grünen der Blätter mit einbegriffen, aus diesem einzigen Farbstoff ableiten, wenn man nur zugiebt, dass Spaltungen dieses Körpers in der Pflanze möglich sind, und dass irgend ein Alkali — vielleicht das Ammoniak der Luft und des Bodens — so wie der nie fehlende Eisengehalt des Pflanzensaftes dabei mitwirken können.

Es färbt dann:

Quercitrin oder Quercetin	gelb,
„ bei Gegenwart von Alkalien und Sauerstoff	braun,
„ „ „ Eisenoxyd	grün,
Quercetinsäure bei Gegenwart von Eisenoxyd	blau,

Quercetinsäure bei Gegenwart von Alkalien und Sauerstoff roth,
Phloroglucin „ „ „ Eisenoxyd violett
und endlich wäre die Combination von blau und roth, die aus der Quercetinsäure herzustellen ist, ebenfalls eine Quelle des Violett.

Ist an dieser Vermuthung etwas Wahres, dann kann man aber auch, da zu solchen Färbungen Spuren dieser Substanzen hinreichen, da ferner die Ursachen der Färbung Zersetzungsproducte solcher Körper mit allen ihren Uebergangsproducten wären, die vielleicht weit davon entfernt sind, in chemischer Beziehung als Species gelten zu können, schliessen, wie zweifelhaft der Erfolg sein wird, wenn man solche Farbstoffe für die Untersuchung in genügender Menge, und, was die Hauptsache ist, in einer chemisch genau bestimmbaren Form abscheiden wollte.

Man hat sich vielfach bemüht, den grünen Blätterfarbstoff zu isoliren, um seine Natur zu erkennen. Trotz aller Versuche sind wir über denselben noch nicht aufgeklärt worden. Wäre das Chlorophyll ein Körper mit allen Merkmalen einer chemischen Individualität, man hätte es gewiss schon rein erhalten. Das aber ist es wahrscheinlich nicht.

Vermuthlich ist es eine aus einer farblosen oder schwach gefärbten Verbindung hervorgegangene (vielleicht durch Eisen) gefärbte Masse, die man erst aus dieser Verbindung auslösen müsste, um den ursprünglichen Farbstoff zu erhalten*).

Es ist bemerkenswerth, dass unter den so zahlreichen näher gekannten organischen, namentlich krystallisirten

---

*) Es ist auch schon mehrfach von ungefärbten Chromogenen der Blätter die Rede gewesen (Clamor Marquart, Hope u. A.).
Nach Verdeil ist das Chlorophyll eisenhaltig. Man erinnere sich auch der Entfärbungserscheinungen bei grünen und blauen Farbestoffen dieser Art (z. B. des Cyanins von Fremy und Cloëz), die reducirende Agentien (schweflige Säure, phosphorige Säure, Alkohol etc.) hervorbringen können, während die entfärbten Substanzen durch den Sauerstoff der Luft wieder gefärbt werden. Der Träger dieser Reaction wird wohl nur das Eisenoxyd sein.

Verbindungen keine einzige existirt, die intensiv grün gefärbt wäre und für sich einen grünen Farbstoff darstellte.

Aber die Möglichkeit einer höchst ausgiebigen Färbung durch äusserst kleine Mengen von Substanz leuchtet ein, wenn man sich die Reaction von Substanzen, wie etwa Quercetin, Gallussäure, Salicylsäure etc., vergegenwärtigt.

XXXV.
Ueber die Elementarzusammensetzung der Gutta-Percha.

Von

E. H. v. Baumhauer.

In den Jahren 1854 und 1855 beschäftigte ich mich mit einer Untersuchung der Gutta-Percha, um die Elementarzusammensetzung der Substanz zu ermitteln. Bekanntlich haben schon Soubeiran, Douglas Maclagan, Kent, Adriani und Payen Untersuchungen über die Gutta-Percha angestellt*), aber diese Untersuchungen hatten vorzüglich den Zweck, die physischen Eigenschaften und das Verhalten der Gutta-Percha zu Reagentien zu bestimmen. Elementaranalysen besitzen wir nur von Soubeiran und Douglas Maclagan. Soubeiran fand in der Gutta-Percha fünf verschiedene Stoffe: reine Gutta-Percha, eine Pflanzensäure, Caseïn, ein in Aether und Terpentinöl lösliches Harz und ein in Alkohol auflösliches Harz.

Für die Zusammensetzung der reinen Gutta-Percha giebt er folgende Zahlen:

C	83,5
H	11,3
O	5,2
	100,0**)

*) Die Untersuchungen von Arppe, s. dies. Journ. LIII, 171, scheinen dem Herrn Verf. unbekannt geblieben zu sein. D. Red.

**) *Journ. de Pharm. et de Chim. Janvier 1847.*

Douglas Maclagan dagegen:

C	86,36
H	12,15
O	1,49
	100,00*)

Adriani**), der viele Elementaranalysen der Gutta-Percha gemacht hat, bekam so differente Resultate, dass er diese nicht veröffentlichen wollte.

Payen hat im Jahre 1852 die Resultate seiner Untersuchungen mitgetheilt***). Er giebt an, dass die Gutta-Percha ausser einer geringen Menge anderer Substanzen (auflösliche und unauflösliche Salze, stickstoffhaltige organische Stoffe, ein Oel, Eisenoxyd) aus drei von einander verschiedenen näheren Bestandtheilen bestehe. Die grösste Menge ist eine Substanz, welche alle Eigenschaften der Gutta-Percha besitzt, und welche er *Gutta* nennt, die zwei anderen Substanzen sind indifferente Harze, von welchen er das eine, eine weisse Krystallmasse, *Cristalbane* oder *Albane*, das andere, welches gelb ist, leicht weich wird und bei einer geringen Temperaturerhöhung schmilzt, *Fluavile* nennt. Er giebt noch an, in verschiedenen Gutta-Perchaarten gefunden zu haben:

Gutta	75—82	Th.
Albane	16—14	„
Fluavile	6—4	„

und sagt am Ende seiner Abhandlung, dass er die Elementarzusammensetzung in einer zweiten Abhandlung mittheilen wird, welche zweite Abhandlung, so viel mir bekannt, nie erschienen ist.

Meine Untersuchungen über die Elementarzusammensetzung der Gutta-Percha datiren, wie schon erwähnt, von 1854 und 1855; ich habe sie damals nicht bekannt gemacht, weil ich später die Untersuchung fortzusetzen gedachte. Nur die Hauptresultate theilte ich mit in einer

---

*) *Jameson's New Edinb. Philos. Journ. Vol. XXXIX, p. 238—40.*

**) *Verhandeling over Gutta-Percha en Caoutchouc door A. Adriani. Utrecht 1850.*

***) *Journ. de Pharm. et de Chim. T. XXII.*

Sections-Versammlung der Provinciellen Utrecht'schen Societät für Künste und Wissenschaften vom 26. Juni 1855*).

Ich glaube indessen, dass die Resultate, welche ich damals erhalten habe, genügend sind, um die wahre Zusammensetzung der Gutta-Percha kennen zu lernen. Die ursprünglichen Stoffe der Gutta-Percha besitzen eine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoffe, dass das Erhalten einer reinen Substanz von constanter Zusammensetzung eine schwere Aufgabe ist. Die Gutta-Percha, welche ich zu diesen Untersuchungen gebraucht habe, verdanke ich der Güte der Direction der niederländischen Handels-Societät, welche mir dabei die folgende Notiz über die Gewinnung mittheilte:

„Der Baum, Batang-Percha genannt, wird gewöhnlich in den waldreichen Gegenden, welche auf der Hellung der Berge liegen, gefunden. Die Höhe ist von 70 bis 100 rheinl. Fuss, bei einem Durchmesser von 2 bis 5 rheinl. Fuss. Der Stamm ohne Nebenzweige hat einen dicht belaubten Gipfel mit länglichen grünen Blättern, die 11 Centim. lang und 5 Centim. breit sind, und deren Ende an den Spitzen in Gelbbraun übergeht. Die Frucht ist ein kleiner brauner Apfel, welcher die Grösse einer Flintenkugel hat. Die Gewinnung der Gutta-Percha ist zweierlei Art; erstens, dass man um den Baum Futter befestigt von Bambus und darüber Einschnitte macht, woraus das Gummi unter der Rinde ausfliesst als eine weisse und dünne Flüssigkeit, die fortwährend dickflüssiger und braun gefärbt wird: weil aber die Inländer faul und wenig im Klettern erfahren sind, finden sie es bequemer, den Baum umzuhauen und ihn von den Zweigen und Blättern zu befreien, worauf sie einen Einschnitt nahe am Gipfel machen, darnach zerhacken sie den Baum in Stücke und kochen diese in Wasser, wodurch das Gummi sich vom Holze trennt und

---

*) Diese Mittheilung ist aufgenommen in die *Aanteekeningen van het Verhandelde in de Sectio vergaderingen van het Provinciaal Utrechts Genootschap van Kunsten en Wetenschappen te Utrecht by C. van der Pork. 1856.*

die Unreinheiten im Wasser bleiben; auf diese Weise giebt ein Baum ungefähr 4 Lotties Gutta-Percha*)."

Durch die Güte der Handels-Societät erhielt ich zwei Weinflaschen Gutta-Percha, welche zu Paya Combo gesammelt waren; die Flaschen waren gut verkorkt und mit Harz überzogen. Die Flaschen wurden zerschlagen, und darin fand sich eine schmutzig gelbweisse schwammartige feste Masse, während in den Poren eine gelbe stinkende Flüssigkeit, und auf den Stellen, wo eingeschlossene Luft war, ein grüner Pilz angetroffen wurde. Die Masse liess sich zwischen den Fingern zerdrücken. Auf diese Weise wurde sie in Wasser möglichst fein zertheilt, und das Wasser, nachdem die Gutta-Percha sich oben gesammelt hatte, öfters erneuert, wodurch eine Masse Unreinigkeit, Stücken Holz, Sand u. s. w. entfernt wurde.

Später wurde die Gutta-Percha lange Zeit mit verdünnter Salzsäure stehen gelassen, welche Kalk, Eisenoxyd und etwas organische Materie aufnahm. Nachdem die Salzsäure wieder durch Wasser entfernt war, wurde die Gutta-Percha erst an der Luft und nachher über Schwefelsäure getrocknet. Durch alle diese Behandlungen war die Gutta-Percha etwas braun geworden, wovon die Ursache in der Anwesenheit einer Gerbsäure liegt, welche durch Sauerstoff in Apothem umgesetzt wird. Ich bemerke dabei, dass ich auch Kautschukmasse in Flaschen von der Handels-Societät bekam, die auch schwammartig war und fast weiss nur etwas rosenroth. Diese Farbe änderte sich an der Luft in eine rothbraune, so dass die eigenthümliche Farbe des Kautschuk eine Folge ist der Umwandlung einer Gerbsäure in Apothem. Zur Erhaltung der reinen Gutta-Percha habe ich sehr verschiedene Auflösungsmittel, wie Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl u. s. w., gebraucht, doch konnte ich niemals Materien bekommen, die bei der Elementaranalyse übereinstimmende Resultate gaben, bis ich endlich ein Auflösungsmittel fand, welchem ich das

*) Ueber den Baum *Isonandra Gutta*, welcher die Gutta-Percha giebt, und über die Weise der Gewinnung vergleiche man die Abhandlung von Adriani.

nähere Licht über diese Substanz zu danken habe. Behandelt man nämlich die durch Wasser und Salzsäure gereinigte Gutta-Percha mit kochendem Aether, so löst sie sich darin vollkommen, während nur wenige braune Flocken (das Apothem der Gerbsäure) zurückbleiben.

Aus der kochenden ätherischen Solution setzt sich die Gutta-Percha als eine weisse etwas krystallinische Materie ab, so dass die ganze Solution ein dicker Brei wird. Durch Ausspressung kann der Aether, welcher andere Materien aufgelöst hat, entfernt werden. Durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens, bis der kalte Aether nichts mehr in Auflösung behält, kann man die Gutta-Percha rein erhalten, in Gestalt eines weissen feinen Pulvers. Aber in diesem Zustande ist die Gutta-Percha so veränderlich, dass sie nach einiger Zeit wieder ganz in kaltem Aether auflöslich wird. Die Ursache davon ist ihre starke Oxydabilität, wodurch auch die Schwierigkeit, eine Substanz von constanter Zusammensetzung zu erhalten, entsteht. Wie gesagt, habe ich die Gutta-Percha erst mittelst Chloroform in Auflösung gebracht, später aber mittelst Aether; obwohl die Behandlung mit Chloroform keine guten Resultate geliefert hat, glaube ich doch einige derselben mittheilen zu müssen. Die Gutta-Percha, nachdem sie mittelst Wasser und Salzsäure gereinigt und erst an der Luft und nachher neben Schwefelsäure getrocknet war, wurde in einem Mörser feingerieben und das feine Pulver durch ein feines seidenes Sieb abgesondert, dieses feine Pulver wurde mehrere Wochen mit kaltem Alkohol ausgezogen und darnach in Chloroform aufgelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat in Alkohol gelassen, wodurch die Gutta-Percha sich in weisse zusammenhängende Flocken verwandelte. Aus diesen wurde der Alkohol ausgepresst und die Gutta-Percha aufs Neue in Chloroform aufgelöst und wieder durch Alkohol präcipitirt. Diese Behandlung wurde einige Male wiederholt und das letzte Mal schied sich die Gutta-Percha ab, zum Theil als zusammenhängende Flocken, die zusammen ballten, zum Theil als feines Pulver. Dieses feine Pulver wurde mit kaltem Alkohol ausgezogen und

nachher unter der Luftpumpe getrocknet. 0,2175 hinterliessen beim Verbrennen 0,0005 Asche.

0,2645 gaben 0,6655 CO_2 und 0,224 HO.

0,244 gaben 0,615 CO_2 und 0,208 HO.

Die prôcentische Zusammensetzung ist:

C	68,75	68,87
H	9,43	9,49
O	21,82	21,64

Die zusammengeballte Masse wurde mit Alkohol ebenfalls ausgezogen, unter der Luftpumpe getrocknet, in einem Mörser fein gerieben und wieder unter der Luftpumpe getrocknet.

0,250 hinterliessen beim Verbrennen 0,0005 Asche.

0,267 gaben 0,6635 CO_2 und 0,222 HO.

0,284 gaben 0,7045 CO_2 und 0,233 HO.

Die procentische Zusammensetzung ist:

C	67,77	67,65
H	9,23	9,12
O	23,00	23,23

Der Alkohol, womit die Gutta-Percha ausgezogen war, wurde abdestillirt, es blieb eine harzige hellbraune Substanz übrig, die wieder in kochendem Alkohol aufgelöst wurde, woraus sie sich beim Erkalten wieder harzig absetzte. Diese Masse war in viel kaltem Alkohol löslich. Die alkoholische Solution wurde ohne Anwendung von Hitze verdampft; aus der gelben Lösung setzte sich eine fast weisse, etwas krystallinische Masse ab, die von Neuem aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Dieselbe hinterliess keine Asche. 0,2475 gaben 0,755 CO_2 und 0,2305 HO.

C	83,19
H	10,34
O	6,47

Statt in Chloroform wurde das durch kalten Alkohol ausgezogene Pulver von Gutta-Percha in kochendem Aether gelöst und diese Lösung kochend filtrirt, was sehr viel Schwierigkeit darbietet, da beim Verdampfen des Aethers die Gutta-Percha sich in Häuten absetzt, die das Filter immer verstopfen. Wie gesagt setzt sich beim Erkalten die Gutta-Percha in weissen Flocken ab, meistens wird

e ganze Solution ein dicker Brei. Dieser auf einem Filter gesammelt, erst mit kaltem Aether und nachher mit kaltem Alkohol ausgewaschen, trocknete an der Luft zu einem weissen feinen Pulver. Es wurde noch unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Dieses Pulver aber war nach dem Trocknen fast ganz in kaltem Aether löslich. Es hinterliess beim Verbrennen keine Asche.

0,256 gaben 0,785 CO_2 und 0,260 HO.

0,307 gaben 0,939 CO_2 und 0,3105 HO.

C	83,58	83,41
H	11,28	11,23
O	5,14	5,36

Die Resultate stimmen gut überein mit:

C	20	83,33
H	16	11,11
O	1	5,56

Der zur Ausziehung dieser Substanz gebrauchte Aether und Alkohol wurde zusammen destillirt, es blieb eine gelbweisse trübe Masse zurück, welche mit kochendem Aether behandelt eine weisse Masse unaufgelöst liess, die in kaltem Alkohol auflöslich war. Diese Substanz, die auch aschenfrei war, gab bei der Analyse die folgenden Resultate, nachdem sie in Luftleere über Schwefelsäure getrocknet war:

0,268 gab 0,599 CO_2 und 0,229 HO.

C	60,95
H	9,41
O	29,64

Die ätherische Solution hinterliess beim Verdampfen eine gelbweisse Masse, welche in kochendem Alkohol löslich war, aus welcher Lösung bei der Abkühlung ein grosser Theil sich abschied als ein gelbweisses Pulver, das im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet wurde und aschenfrei war.

0,2685 gab 0,779 CO_2 und 0,252 HO.

C	79,12
H	10,42
O	10,46

Diese Resultate stimmen überein mit der Formel:

C_{20}	78,96
H_{16}	10,52
O_2	10,52

Der Umstand, dass die Materie, die aus dem kochenden Aether sich absetzt, beim Trocknen an der Luft in fein pulvrigem Zustande wieder in Aether löslich wird, brachte mich auf den Gedanken, dass die ursprüngliche Materie der Gutta-Percha durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werde. Darum wurde die durch Wasser und Salzsäure ausgezogene Gutta-Percha in kochendem Aether gelöst; das beim Erkalten Abgeschiedene schnell ausgepresst, wieder in kochendem Aether gelöst, das Abgeschiedene auf einem Filter mit kaltem Aether und nachher mit kaltem Alkohol ausgezogen, wodurch die Masse gallertartig wurde. Diese gallertartige Masse im Wasserbade erhitzt coagulirte; das Coagulum wurde bei 100° C. getrocknet und zeigte sich alsdann als eine durchsichtige, etwas gelbe, fast farblose aschenfreie Masse, die bei der Analyse gab: 0,200 gab 0,6365 CO_2 und 0,211 HO.

C	86,80
H	11,72
O	1,48

Diese Analyse gab mir die Ueberzeugung, dass die ursprüngliche Materie der Gutta-Percha sauerstofffrei ist. Um mich davon zu überzeugen, wurde die nämliche Operation mit dem Unterschiede ausgeführt, dass die Gutta-Percha 5 Mal in kochendem Aether gelöst und jedesmal das beim Abkühlen Abgeschiedene schnell ausgepresst wurde, das letzte Mal wurde das Ausgepresste gleich auf 100° erhitzt, wodurch es zu einer durchsichtigen, farblosen, aschenfreien Masse schmilzt, welche in diesem Zustande viel weniger als in fein pulvrigem Zustande der Oxydation unterworfen ist. Die Resultate der Analysen waren:

0,192 gaben 0,619 CO_2 und 0,204 HO.

		Berechnet.	
C	88,02	20	88,23
H	11,80	16	11,77
O	0,18		

Ich bemerke hierzu, dass die Elementaranalysen mit Ausnahme der zwei letzten mit geglühtem und nachher im trocknen Raume abgekühltem Kupferoxyd gemacht worden sind. Die pulverförmige Substanz wurde in der Röhre mittelst des bekannten korkzieherartigen Kupferdrahtes gemischt. Bei den zwei letzten Analysen wurde die Masse in zwei kleine Stücke zerschnitten und auf einem Platinschiffchen zwischen zwei Lagen warmes Kupferoxyd eingebracht. Die Verbrennung geschah unter fortwährender Durchströmung von Sauerstoff aus einem Gasbehälter.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass in der Gutta-Percha eine sauerstofffreie Substanz vorkommt mit der wahrscheinlichen Formel $C_{20}H_{16}$, und daneben mehrere Oxydationsstufen dieser Substanz, von welchen meine Untersuchungen mit Bestimmtheit zwei, $C_{20}H_{16}O$ und $C_{20}H_{16}O_2$ gezeigt haben. Ich glaube aber, dass in der Flüssigkeit, die aus dem Baume fliesst, nur der Stoff $C_{20}H_{16}$, für welchen wir den Namen Gutta von Payen beibehalten wollen, und deren Zusammensetzung mit der von Terpentinöl und den isomeren Oelen übereinstimmt, vorkommt, und dass die anderen $C_{20}H_{16}O$ und $C_{20}H_{16}O_2$, und wahrscheinlich eine ganze Reihe solcher Oxydationsstufen durch die Einwirkung der Luft entstehen, unter ihnen die Ameisensäure; denn eine Flasche mit fein gepulverter Gutta-Percha, die seit mehreren Jahren aufbewahrt ist, hat einen sehr starken Ameisensäuregeruch, und das Wasser, womit dieses Pulver ausgezogen worden ist, hat sich durch seine Reactionen als Ameisensäure enthaltend gezeigt. Dieser starken Oxydirbarkeit der Gutta-Percha ist die Aenderung zuzuschreiben, welche die aus Gutta-Percha gefertigten Sachen erleiden. Jedermann weiss, dass Gutta-Perchasachen, wenn sie nicht mit einem guten Firniss überzogen sind, welche Kunst man in England besser versteht, als auf dem Continent, sie mit der Zeit brüchig werden.

Die Eigenschaften der Gutta sind folgende: Als feines Pulver ist sie ganz weiss, fliesst unter 100° C. zusammen und wird durchsichtig; beim Erkalten trübt sie sich etwas

die Trübung wird bei längerem Stehen stärker. Bei 150° C. fängt sie an zu schmelzen und wird eine zähe Masse, bei 180° C. beginnt die Destillation einer öligen Flüssigkeit. Bei 210° ist die ganze Masse mit Dampfblasen gefüllt, die wegen der Zähigkeit der Flüssigkeit schwer entweichen; bei 280° C. fängt ein starkes Schäumen an. Die Gutta-Percha wird durch activen Sauerstoff stark angegriffen, so dass Röhren dadurch sehr schnell durchlöchert werden, was auch der Fall ist mit vulkanisirtem Kautschuk. Ebenso wird die Gutta-Percha durch salzsaures Gas stark angegriffen, sie wird dadurch braunschwarz, schrumpft zusammen und scheint oberflächlich geschmolzen.

Durch Wasser und Salzsäure ausgezogene Gutta-Percha wurde in einer Röhre trockner Salzsäure ausgesetzt. Die braune Masse wurde in Aether gekocht, worin sie zum grössten Theil gelöst wurde, das Ungelöste war eine braune gallertartige Masse, die keine Asche hinterliess und bei 110° C. getrocknet die folgenden Resultate gab:

0,275 gab 0,736 CO_2 und 0,224 HO und 0,301 gab 0,047 ClAg.

C	72,98
H	9,05
O	14,11
Cl	3,86

Der ätherische Auszug wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit kaltem Alkohol ausgezogen, der dadurch braun wurde und beim Verdampfen eine schwarze harzige Substanz hinterliess, die in kaltem Alkohol unlöslich, aber in kochendem Alkohol löslich war. Beim Erkalten schied sich eine klebrige Masse ab, die bei 100° C. getrocknet weich, elastisch und braun erschien.

0,1828 davon im Platinschiffchen verbrannt gaben 0,559 CO_2 und 0,189 HO. 0,7425 gab 0,559 ClAg.

C	83,54
H	11,49
Cl	5,26

welche Resultate ziemlich gut übereinstimmen mit

C	100	83,74
H	81	11,30
Cl	1	4,96

Die letzten Versuche wurden angestellt, um, wo möglich das Aequivalent der Gutta zu ermitteln. Obgleich aber die Resultate der letzten Analyse für die Formel $C_{100}H_{80} + ClH$ sprechen, so kann ich doch dieser einzigen Analyse nicht genug Werth beilegen, um der Gutta statt der Formel $C_{20}H_{16}$ den fünffachen Werth $= C_{100}H_{80}$ zu geben.

XXXVI.
Einige Bemerkungen in Betreff der Theorie der Färberei.

Von

O. L. Erdmann.

Unter dem Titel: „Kritische und experimentelle Beiträge zur Theorie der Färberei, Zürich 1859", hat Herr Prof. Bolley zu Zürich eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher er die verschiedenen Ansichten über die Vorgänge beim Färben einer ausführlichen Kritik unterwirft und die Resultate eigener Versuche über den Gegenstand mittheilt. Dieser verdienstlichen Arbeit folgt eine „*Nachschrift*", welche folgendermaassen lautet:

„„Es sind mir heute, nachdem der grössere Theil der vorstehenden Abhandlung schon gedruckt war, das 7. und 8. Heft 1859 des Journ. für prakt. Chem. von O. L. Erdmann u. Werther zugekommen. Aus ersterm dieser beiden Hefte erhielt ich Kenntniss von einer Mittheilung von Prof. Erdmann „über die Wirkungsweise der Beizmittel, namentlich des Alauns, beim Färben der Baumwolle". Ich bin — wäre es auch nur um der Vollständigkeit willen — genöthigt, über die Arbeit, welche der geehrte Herausgeber dieser Zeitschrift mit einem seiner Praktikanten, Mittenzwey, ausführte, hier kurz zu berichten und die folgenden Bemerkungen zu derselben zu machen.

1) Wenn darin gesagt wird: „so sind die Vorgänge beim Färben der Zeuge kaum jemals Gegenstand einer

genaueren wissenchaftlichen Untersuchung gewesen", so darf wohl entgegnet werden, dass, wie aus meiner kurzen historischen Zusammenstellung gewiss hinlänglich hervorgeht, mit diesem Urtheil die Thätigkeit der Vorgänger als stark unterschätzt erscheine.

2) Es ist wohl einem Versehen zuzuschreiben, dass meines früher mitgetheilten Versuches „über das Färben der amorphen Baumwolle"*) gar keiner Erwähnung in der Erdmann'schen Mittheilung geschieht. Es wird gesagt: Herr Mittenzwey habe das Verhalten structurloser Cellulose gegen Beizmittel zunächst gegen Alaun untersucht, um die Frage zu entscheiden: „ob die Structur der Baumwollfaser, wie unter Anderm W. Crum's Theorie voraussetzt, beim Process des Färbens wesentlich sei". Diese Frage wird mit Recht verneint, wie es aber schon durch mich im Frühling 1858 geschehen war**). Die betreffende Stelle heisst: „Ich möchte in vorliegender Mittheilung in Kürze nur das erwähnen, dass sich aus diesem Verhalten die Folgerung ableiten lässt, dass die Structur der Baumwollfaser mit deren Farbanziehungsvermögen nichts zu thun hat. Bekanntlich steht diese Annahme in Widerspruch mit einzelnen der über den Färbeprocess aufgestellten Theorien (W. Crum's z. B.)".

3) Das Resultat, dass sich die Baumwolle (structurlose und organisirte) weder mit Alaun verbindet, noch ein basisches Salz oder Thonerde abscheidet, ist durch meine Versuche über das Verhalten der Fasern gegen dieses Salz bestätigt.

4) Bestätigt wird ferner ein Theil meiner seit Jahren gemachten, nicht veröffentlichten, aber bei meinen Vorlesungen häufig mitgetheilten Beobachtungen über das

---

*) S. Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 235 daraus übergegangen in dies. Journ. LXXIV, 381.

**) Zur Unterstützung dieser Ansicht habe ich damals, gerade wie es jetzt von Prof. Erdmann und Mittenzwey geschah, schwefelsauren Baryt und andere pulvrige mineralische Körper gebeizt und mit verschiedenen Farbholzabkochungen gefärbt, und diese Präparate in der Sitzung der zürcherischen naturforschenden Gesellschaft vorgewiesen.

Verhalten der Farbstofflösungen gegen Alaunlösung bei *geringem Zusatz* des letztern. Man wird beim Durchlesen meiner Abhandlung finden, dass meine Erfahrungen in dieser Beziehung etwas weiter ausgedehnt sind, als die von Prof. Erdmann mitgetheilten, und dass ich sie in einer andern Nutzanwendung anführe, von der sogleich die Rede sein soll.

5) In der Abhandlung von Erdmann heisst es: „Es wurde Alaunlösung gewählt, nicht nur weil sie eines der gewöhnlichsten Beizmittel ist, sondern vorzüglich desshalb, weil sie in der Wärme nicht zersetzt wird." Der letztere Grund lässt sich sehr leicht verstehen, gegen den erstern ist aber zu sagen, dass *Alaunlösung keineswegs in der Baumwollfärberei eines der gewöhnlichsten Beizmittel ist.* Es dient im Gegentheil fast ausnahmslos sogenannter abgestumpfter, d. h. mit Soda theilweise versetzter Alaun, oder essigsaure Alaunerde, oder schwefelsaure Alaunerde, oder nach dem Alaun ein Seifebad etc. in den Operationen des Baumwollefärbers. Dieses Verhältnisses wird in der Erdmann'schen Abhandlung an einer andern Stelle freilich auch gedacht, dann aber hinzugefügt: „Diese Erklärung genügt aber durchaus nicht (d. h. die Ablagerung eines basischen Salzes aus den gebräuchlichen Alaunbeizen), wenn die Baumwolle durch Beizen mit Alaun, der kein basisches Salz auf die Faser absetzt und vollständig wieder ausgewaschen werden kann, zum Färben vorbereitet worden ist." Wenn aber der Fall, dass man in der Praxis Baumwolle mit Alaun beizt, so zu sagen nicht vorkommt, so ist mit der Darlegung des Verhaltens der Pigmentlösungen gegen Alaun, wenigstens für die Theorie der *Baumwollefärberei* nichts genützt. In meiner vorstehenden Abhandlung habe ich desshalb dieses bisher unbeachtet gebliebene Verhalten auf die Wolle- und Seidenfärberei bezogen, ausdrücklich aber die Reserve gemacht, dass eine Nebenwirkung (die theilweise Zerlegung des Alauns durch diese Fasern) dabei nicht unbeachtet gelassen werden dürfe.

6) Die hauptsächlichste Folgerung: dass die färbende Verbindung an der Faser der Baumwolle nur *mechanisch anhafte*, und dass die Faser beim Färben chemisch unwirk-

sam sei, ist richtig. Wir haben gesehen, dass schon Persoz und frühere Forscher diese Meinung aussprachen, und ich bemerke, dass ich dieselbe aus ganz anderen Beobachtungen abgeleitet, ebenfalls in der kleinen Mittheilung, die ich im Mai 1858 publicirte, zu der meinigen machte. Wer die mannichfaltigen und widerspruchsvollen Untersuchungen und theoretischen Betrachtungen, die von einer Reihe von Chemikern über diesen Gegenstand gemacht wurden, kennt, und die Verschiedenartigkeit und Schwierigkeiten des Erkennens der Erscheinungen, von welchen ich oben zu berichten hatte, überschaut, dem muss es deutlich werden, dass eine allgemeine Theorie der Färberei auf breiterer Grundlage aufgebaut werden müsse, als der Untersuchung über die „Wirkungsweise der Beizmittel, namentlich des Alauns, beim Färben der Baumwolle."

„Wenn indessen ein bewährter Förderer der Wissenschaft in einigen Beobachtungen, die in der vorliegenden Frage wesentlichen Ausschlag geben können, mit mir übereinstimmt, und obwohl andere Wege der Untersuchung und der Induction einschlagend, in einer Hauptfrage zu dem gleichen Schlusse kommt, so kann das Allen, welche an dieser Materie Interesse haben, zur Erleichterung der Bildung eines festen Urtheils dienen, mir aber nur zur Freude gereichen.""

Der Inhalt dieser Nachschrift, so sehr ich die im Schlusse derselben sich aussprechende freundliche Gesinnung des Herrn Verf. erkenne und so sehr ich mich freue einige Hauptresultate meiner Arbeit durch die Angaben des Herrn Verf. bestätigt zu sehen, nöthigt mich doch zu einigen Gegenbemerkungen, da mehrere Stellen der Nachschrift auf Missverständnissen beruhen und zu irrigen Ansichten Veranlassung geben können.

Ad 1. habe ich zu bemerken, dass mir die Geschichte des Theiles der Wissenschaft, um welche es sich handelt, nicht ganz unbekannt war, als ich den Satz niederschrieb, dass „die Vorgänge beim Färben der Zeuge kaum jemals Gegenstand einer genaueren wissenschaftlichen Untersuchung gewesen". Aber auch die historische Zusammen-

stellung des Herrn Verf. hat mich durchaus nicht überzeugen können, dass mit diesem Urtheile die Thätigkeit der Vorgänger stark unterschätzt sei. Ja gerade dieser Theil der Abhandlung des Herrn Verf. scheint mir den Beweis dafür zu geben, dass zwar eine grosse Menge von Versuchen über den Gegenstand angestellt worden sind, aber — was gewiss ein grosser Unterschied ist — keine die Sache an der Wurzel angreifende Untersuchung, mit entscheidenden Resultaten, darüber geführt worden ist.

Ad 2. muss ich erklären, dass es keineswegs ein Versehen war, wenn ich die Notiz „Ueber das Färben der amorphen Baumwolle (Ann. d. Chem. CVI, 235 und im Auszuge dies. Journ. LXXIV, 381), welche ich während meiner und Mittenzwey's Versuchen kennen lernte, in meiner Abhandlung nicht erwähnt habe. Ich unterliess die Erwähnung, weil die Notiz in der Hauptsache *etwas ganz Anderes enthält*, als das, um was es sich bei uns handelte. Der Herr Verf. sagt nämlich in jener Notiz wörtlich Folgendes: „Die gelöste und aus klarer Lösung in Gallertform gefällte Baumwolle nahm sowohl *Alaun- als Zinnbeize auf*, der Ueberschuss der gelösten Beize wurde durch langes Auswaschen und Decantiren entfernt und die gebeizte Baumwolle mit klaren Farbstofflösungen zusammengebracht." — „„Alle Farben fielen hinsichtlich der Intensität und Gleichmässigkeit vollkommen nach Wunsch aus. Ich möchte in vorliegender Mittheilung in Kürze nur das erwähnen, dass sich aus diesem Verhalten die Folgerung ableiten lässt, „„dass die *Structur der Baumwollenfaser mit deren Farbanziehungsvermögen nichts zu thun hat.*"" Der letzte Satz scheint bei oberflächlicher Betrachtung freilich dasselbe auszusagen, als was ich mit Mittenzwey bewiesen habe. Die Uebereinstimmung ist aber durchaus nur scheinbar, denn Herr Bolley hat ja, wie wir oben sahen, gefunden, dass seine amorphe Baumwolle Beizen *binde*, er erzählt weiter, dass verschieden gefärbte Baumwolle von dem Schweizer'schen Lösungsmittel „mit Zurücklassung des Farbstoffs und der Beizen" (!) (a. a. O. p. 236) gelöst werde. Hätte der Verf. unter *Alaunbeize* eine Alaunlösung verstanden, so würden seine Versuche ein Resultat ge-

geben haben, welches das directe Gegentheil von dem unsrigen wäre, diess ist aber nicht der Fall, der Verf. versteht unter *Alaunbeize*, wie sich aus mehreren Umständen schliessen lässt, ein Thonerdesalz, welches sich beim Erwärmen zersetzt und basisches Salz ausscheidet*).

Dass nun eine solche Beize auf jeden hineingebrachten Körper etwas von dem darin sich bildenden Niederschlag absetzen müsse, also auch auf amorphe Cellulose und Baumwollenfasser ist unschwer zu begreifen, und es kann die Entdeckung kaum überraschen, dass mit dem Farbanziehungsvermögen einer in *solcher* Beize behandelten, d. h. mit basischem Salz überlagerten, Baumwollfaser die Structur derselben nichts zu thun hat, da man weiss, dass dieses basische Salz die Fähigkeit besitzt, Farbstoffe anzuziehen. Hierin liegt zugleich mein Urtheil über die Versuche des Verf., schwefelsauren Baryt u. s. w. zu färben, von welchen angegeben wird, dass er dieselben früher — aber freilich auf ganz andere Weise als von mir und M. geschehen — ausgeführt hat.

Die Resultate unserer Versuche über das Verhalten der Cellulose gegen Alaunlösung, die sich nicht in der Wärme zersetzt, sprach ich in den zwei Sätzen aus:

„Hiernach verbindet sich die structurlose Cellulose nicht mit Alaun und eben so wenig vermag sie denselben zu zersetzen und ein basisches Salz oder gar reine Thonerde daraus aufzunehmen."

Und:

---

*) „*Alaunbeize etc.* heisst im weitesten Sinne jede in der Färberei oder dem Zeugdruck zur Farbenfixirung gebräuchliche Auflösung eines Thonerdesalzes, welcher die Eigenschaft zukommt, die Basis leicht abzugeben, im engern Sinne aber vorzugsweise nur die Essigsäure und Thonerde haltenden Lösungen, welche aber wegen ihrer Leichtzersetzbarkeit am meisten in Anwendung sind. Die Wirksamkeit einer Alaunbeize muss darin gesucht werden, dass sie in gewöhnlicher Temperatur oder nach dem Erwärmen auf die Spinnfaser Thonerde oder doch ein unlösliches basisches Salz absetzt, welches mit dem organischen Farbstoff, den es aus der Farbflotte oder einem Extract anzieht, einen *in* und *auf* der Faser festhaltenden Lack bildet." Diess ist die Erklärung, welche Herr Prof. Bolley selbst im Handwörterbuche der reinen und angew. Chemie, 2. Aufl. 1 Bd. p. 399, giebt.

„Den vorstehenden Versuchen zufolge besitzt also auch die organisirte Baumwolle weder die Eigenschaft, sich mit Alaun zu verbinden, noch auch ein basisches Salz oder Thonerde aus demselben abzuscheiden.“

Dass diese Sätze etwas durchaus Anderes aussagen, als das, was der Herr Verf. in seiner Notiz über das Färben der amorphen Baumwolle angiebt, scheint mir so klar, dass ich nicht einzusehen vermag, warum ich diese Notiz in meiner Abhandlung hätte citiren sollen.

Nach Mittheilung der Resultate, welche beweisen, dass die Cellulose nicht, wie oft angegeben worden, den Alaun zu zersetzen vermag, habe ich auch in der Kürze der Versuche gedacht, welche wir über das Verhalten in der Hitze zersetzbarer Beizen, z. B. der essigsauren Thonerde und Eisenbeize, gegen Baumwolle angestellt. Mehr darüber zu sagen, war überflüssig, denn es handelte sich um eine Sache, die an sich keines weiteren Beweises bedurfte, und die Nichts zur Aufklärung der Hauptfrage beitragen konnte.

Ad 4. So wenig ich nach den Angaben des Herrn Verf. einen Zweifel daran hegen kann, dass meine Versuche nur Bestätigungen von dem Verf. seit Jahren gemachter, zwar nicht veröffentlichter aber in seinen Vorlesungen häufig mitgetheilter Beobachtungen sind, so wird es doch wohl kaum der Versicherung bedürfen, dass mir, so wie dem gewiss grössten Theile des chemischen Publikums diese Beobachtungen unbekannt geblieben sind. In Prioritätsfragen dieser Art entscheidet das Datum der Publication durch den Druck; Beziehungen auf Mittheilungen von Entdeckungen in mündlichen Vorträgen u. s. w., um sich Prioritätsansprüche zu sichern, müssen, wo sie nicht geradezu Plagiate behaupten und nachweisen, zurückgewiesen werden, da sie leicht den Anschein von Verdächtigungen Anderer gewinnen.

Ad 5 und 6. Herr Prof. Bolley meint, der eine Grund, dass bei meinen und Mittenzwey's Versuchen Alaunlösung gewählt worden sei (weil sie nämlich in der Wärme nicht zersetzt wird) lasse sich sehr leicht verstehen. Ich meine diess auch und bedaure nur, dass dieses Verständ-

niss in der Kritik des Herrn Verf. nickt klarer hervortritt. Wenn ich aber ferner mit *gesperrter Schrift* dahin belehrt werde, dass Alaunlösung keineswegs in der Baumwollenfärberei eines der gewöhnlichsten Beizmittel sei, dass vielmehr fast ausnahmlos sogenannter abgestumpfter, d. h. mit Soda theilweise versetzter Alaun oder essigsaure Alaunerde etc. diene, so kann ich den Herrn Verf. die Versicherung geben, dass auch mir die Thatsachen, welche er hier erwähnt, nicht unbekannt geblieben sind. Es ist wahr, dass in den Färbereien statt des Alauns fast durchgängig andere Thonerdesalze als Beize angewendet werden; dennoch glaube ich immer noch, den Alaun eines der „gewöhnlichsten" Beizmittel nennen zu dürfen, wenn dieses Prädicat einer Beize wohl gegeben werden kann, die früher ausschliesslich in den Färbereien diente und jetzt noch sehr häufig in den Hauswirthschaften, besonders auf dem Lande, zum Färben von Zeugen, ausserdem zum Färben von Holz u. s. w. verwendet wird. Der Herr Verf. fährt fort: „Wenn aber der Fall, dass man in der Praxis Baumwolle mit Alaun beizt, so zu sagen nicht vorkommt, so ist mit der Darlegung des Verhaltens der Pigmentlösung gegen Alaun, wenigstens für die Theorie der *Baumwollenfärberei* nichts genützt." Es ist gerade diese Stelle, in welcher der Herr Verf. über meine ganze Arbeit den Stab bricht, welche mich zu dem oben ausgesprochenen Bedauern veranlassen musste. Ich freue mich zu wissen, dass das abfällige Urtheil des Herrn Verf. über die Beweiskraft meiner Versuche nicht das allgemeine ist. Wenn endlich der Herr Verf. meint, dass eine allgemeine Theorie der Färberei auf *breiterer Grundlage* aufgebaut werden müsse als die Untersuchung der „Wirkungsweise der Beizmittel, namentlich des Alauns, beim Färben der Baumwolle", so habe ich dagegen zu bemerken, dass das Streben in die Breite bei Fällen wie der vorliegende weniger zu fördern pflegt, als das Auffinden des rechten Angriffspunktes. Dass ich diesen verfehlt, hat der Herr Verf. nicht nachgewiesen. Alle in seiner Abhandlung vorkommenden Thatsachen scheinen mir mit der aus meiner Untersuchung sich ergebenden Grundlage für die Theorie des Färbe-

processes vollkommen vereinbar. Dass dasjenige, was in dem von mir und M. untersuchten Falle der Färberei sich ergab, wahrscheinlich „unter gewissen Modificationen“ sich als gültig bei allen Färbeprocessen herausstellen werde, habe ich selbst im Eingange meiner Abhandlung ausgesprochen.

So sehr ich mich gefreut haben würde, meine Arbeit einer eingehenden Kritik von so competenter Seite unterzogen zu sehen, so sehr war ich es mir schuldig, auf eine so flüchtige und wenig begründete Abfertigung derselben ein Wort zu erwiedern.

XXXVII.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung der Epidote und Vesuviane.

Von

R. Hermann.

In Band LXXV, p. 167 dieses Journals findet sich eine Kritik meiner Untersuchungen der Epidote und Vesuviane von Scheerer, die ich gern schon früher beantwortet hätte. Es schien mir aber nöthig, zuvor einige neue Untersuchungen anzustellen, die ich erst jetzt beendet habe.

Die Differenz, um die es sich handelt, scheint an und für sich geringfügig zu sein, da sie nur das Vorkommen oder die Abwesenheit einer geringen Menge von Eisenoxydul in diesen Mineralien betrifft. Aber gerade dieser Umstand ist für die Theorie der chemischen Constitution derselben von Wichtigkeit, denn hauptsächlich davon hängt es ab, ob z. B. die Epidote nach der Formel $3\dot{R}_2\ddot{Si} + 2\dddot{\overline{R}}_2\ddot{Si}_3$, oder $(\dot{R})(\ddot{Si})_2$ oder $(\dot{R}\dddot{\overline{R}})_2\ddot{Si} + nX$ zusammengesetzt sind. Es handelt sich daher darum, zu entscheiden, ob die chemische Constitution der Epidote und Vesuviane den Ge-

setzen der Stöchiometrie oder denen der polymeren Isomorphie oder denen der Heteromerie unterworfen ist. Dieser Umstand wird die Hartnäckigkeit erklären, mit welcher der Kampf über die chemische Constitution der Epidote und Vesuviane von den Vertretern jener verschiedenen theoretischen Richtungen geführt wird.

1) Ueber die chemische Constitution der Epidote.

Scheerer glaubt gefunden zu haben, dass die Pistazite kein Eisenoxydul, sondern blos Eisenoxyd enthalten, und ist der Meinung, dass das von mir gefundene Eisenoxydul während des Glühens des Minerals aus Eisenoxyd entstanden sei. Es ist diess dieselbe Ansicht, die ursprünglich von Rammelsberg und später auch von Stockar Escher ausgesprochen wurde. Letztere Chemiker fanden nämlich, dass Goldchlorid in Lösungen von geglühtem Pistazite kein Eisenoxydul anzeigte. Dagegen machte ich darauf aufmerksam, dass Goldchlorid sich zu dieser Reaction nicht eigne, da es wenig empfindlich ist. Rammelsberg überzeugte sich später ebenfalls von der Unsicherheit der Reaction des Goldchlorids und fand bei Anwendung von übermangansaurem Kali in einer Lösung von Pistazit einige Procente Eisenoxydul. Scheerer's Angabe, dass die Pistazite kein Eisenoxydul enthielten, steht daher in Widerspruch, nicht allein mit meinen älteren, sondern auch mit Rammelsberg's neueren Versuchen. Auch verträgt sich Scheerer's Ansicht nicht mit der bekannten Erfahrung, dass Silicate von reinem Eisenoxyd niemals eine grüne Farbe haben, sondern roth oder braun gefärbt erscheinen. Schmilzt man grünen Epidot unter Abschluss von Luft mit Borax zusammen, so entsteht ein grünes Glas. Auch diess könnte nicht der Fall sein, wenn grüne Epidote nur Eisenoxyd enthielten, denn dieses giebt bekanntlich mit Borax ein gelbes Glas, das aber grün wird, wenn ein Theil des Eisenoxyds zu Oxydul reducirt wird. Glüht man Pulver von grünem Epidote unter Abschluss von Luft, so behält es seine grüne Farbe unverändert bei; glüht man es dagegen unter Zutritt der Luft, so nimmt

es eine ziegelrothe Farbe an. Auch diese Farbenveränderung könnte nicht eintreten, wenn die grünen Epidote schon ursprünglich blos Eisenoxyd enthalten hätten. Es ist also klar, dass Scheerer's Ansicht, dass die grünen Epidote blos Eisenoxyd enthalten sollen, nicht richtig sein kann.

Um übrigens dem sich wiederholenden Einwurfe zu begegnen, dass bei meinen Epidot-Analysen vielleicht ein Theil des Eisenoxyduls während des Glühens im Kohlenfeuer durch Reduction entstanden sein könnte, obgleich die Proben in doppelt verschlossenen Platintiegeln enthalten waren, so habe ich eine neue Reihe von Analysen ausgeführt und dabei zum Aufschliessen der Epidote eine Methode angewandt, bei der eine Veränderung des Oxydationszustandes des Eisens unmöglich eintreten konnte. Das dabei befolgte Verfahren war folgendes:

Man nahm an einem Ende verschlossene Glasröhren von schwer schmelzbarem Glase, wie sie gewöhnlich zu Analysen organischer Substanzen verwendet werden, füllte das hintere Ende mit einer zwei Zoll langen Schicht von doppelt-kohlensaurem Natron und hierauf eine Schicht eines Gemenges von einem Theile sehr zarten Pulvers von Epidot und 2½ Theilen doppelt-kohlensauren Natrons. Das offene Ende des Rohres wurde mit einem Pfropfen locker verschlossen und hierauf die hintere Schicht von doppelt-kohlensaurem Natron durch Kohlenfeuer erhitzt. Nachdem durch die dabei entwickelten Wasserdämpfe und Kohlensäure die atmosphärische Luft aus dem Rohre ausgetrieben worden war, wurde auch das Gemenge von doppelt-kohlensaurem Natron und Epidot durch Kohlenfeuer so stark erhitzt, als es die Röhre, ohne zu stark zu erweichen, erlaubte. Nachdem keine Gasentwickelung mehr erfolgte, wurde die Röhre durch den Pfropfen fest verschlossen und der Abkühlung überlassen. Nach dem Erkalten wurde die Röhre zerschlagen, der Inhalt fein zerrieben und in einer Atmosphäre von Kohlensäure in verdünnter Salzsäure gelöst, was sehr leicht und schon in der Kälte erfolgte. Die Lösung wurde hierauf mit kohlensaurem Kalk in Ueberschuss versetzt, der Niederschlag auf einem Filter von

grobem, die Flüssigkeit rasch durchlassenden Filtrirpapier gesammelt und ausgewaschen. In der filtrirten Lösung gab jetzt Schwefelammonium, bei allen von mir untersuchten grünen Epidoten, stets einen reichlichen Niederschlag von Schwefeleisen, dessen Eisen mithin in dem Minerale ursprünglich als Eisenoxydul enthalten gewesen sein musste. Das Schwefeleisen wurde geglüht, das Eisenoxyd in Salzsäure gelöst, von dem stets beigemengten Kalke durch Fällen mit Ammoniak getrennt und die Menge des Eisenoxyduls aus dem Gewichte des Eisenoxyds berechnet.

Da bei diesen Versuchen ein Verlust von Mineral nicht zu vermeiden ist, da ein Theil des Gemenges mit den Wänden des Glases zusammenschmilzt, auch gewöhnlich eine geringe Menge Mineral ungelöst bleibt, so ist natürlich das gefundene Eisenoxydul nicht genau dem Gewichte des ursprünglich angewandten Minerals proportional. Diese Proportion wurde dadurch gefunden, dass der Niederschlag, den der kohlensaure Kalk bewirkt hatte, auf dem Filter in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, die Kieselsäure abfiltrirt und hierauf die Lösung durch Ammoniak gefällt wurde. Da durch Gegenversuche mit Proben von Mineral, die auf gewöhnliche Weise durch Natronhydrat aufgeschlossen worden waren, die Quantität von Ammoniakniederschlag bekannt war, die eine bestimmte Menge von Mineral giebt, so liess sich aus obigem Ammoniakniederschlage die Quantität von Mineral genau berechnen, welche die gefundene Menge von Eisenoxydul gegeben hatte.

Auf diese Weise wurden folgende Pistazite untersucht.

1) *Pistazit von Bourg d'Oisans.*

Das Mineral hatte die bekannte äussere Beschaffenheit der Pistazite dieses Fundortes. Es bildete büschelförmige Aggregate dünner Prismen mit den Flächen $\infty P \infty$, $P \infty$, $-P \infty$, $-P$, P, $(\infty P \infty)$. Farbe pistaziengrün. Spec. Gew. 3,42.

Als Resultat der Analyse erhielt man:

a.		Sauerstoff.				
Wasser	2,08	1.85	1,85	0,277	0,088	1,031
Kieselsäure	38,00	19,79	19,79	2,964	0,943	
Thonerde	20,87	9,74	14,26	2,141		1
Eisenoxyd	15,06	4,52				
Eisenoxydul	1,90	0,42	6,66	1		
Kalk	21,93	6,24				
Manganoxydul	Spur					
	99,84					

Eine früher von mir untersuchte Probe von Pistazit on Bourg d'Oisans gab folgende Resultate:

b.		Sauerstoff.				
Glühverlust	1,68	1,49	1,49	0,190	0,072	1,024
Kieselsäure	37,60	19,53	19,53	2,494	0,952	
Thonerde	18,57	8,67	12,68	1,619		1
Eisenoxyd	13,37	4,01				
Eisenoxydul	5,55	1,23	7,83	1		
Kalk	21,19	6,06				
Talkerde	1,40	0,54				
	99,36					

Hier könnte es allerdings scheinen, als ob bei meiner rüheren Analyse des Epidots von Bourg d'Oisans der Gealt an Eisenoxydul zu hoch ausgefallen wäre, da ich rüher 5,55 p.C., später aber, aus einer anderen Probe, nur l,90 p.C. Eisenoxydul erhielt. Aber dergleichen Schwantungen im Gehalte von Eisenoxydul habe ich auch bereits ei meinen früheren Untersuchungen von Epidoten anderer Fundörter bemerkt. Sie können daher nicht eine Folge ler bei den Analysen angewandten verschiedenen Metholen sein. So gab ein Pistazit von Arendal mit dem spec. Gew. von 3,37 nur 1,86 p.C. Eisenoxydul, während ein anlerer Pistazit desselben Fundorts, mit einem spec. Gew. von 3,49, 5,20 p.C. Eisenoxydul enthielt. Die Zusammenetzung dieser Pistazite war nämlich:

A.		Sauerstoff.				
Glühverlust	2,93	2,60	2,60	0,37	0,122	1,045
Kieselsäure	37,32	19,38	19,38	2,77	0,923	
Thonerde	22,85	10,64	14,10	2,01		1
Eisenoxyd	11,56	3,46				
Eisenoxydul	1,86	0,41	7,00	1		
Kalk	22,03	6,30				
Talkerde	0,77	0,29				
	99,31					

B.		Sauerstoff.				
Glühverlust	2,86	2,54	2,54	0,35	0,120	1,027
Kieselsäure	36,79	19,09	19,09	2,64	0,907	
Thonerde	21,24	9,92	13,80	1,91		
Eisenoxyd	12,96	3,88			1	
Eisenoxydul	5,20	1,16	7,22	1		
Kalk	21,27	6,08				
	100,32					

Diese Analysen zeigen ganz deutlich, wie die Proportion von Eisenoxydul und die Sauerstoffproportion von $\dot{R} : \dddot{R} : \ddot{Si} : \dot{H}$ grossen Schwankungen unterworfen sein kann, dass aber trotz dem die Proportion von $(\dot{R} : \dddot{R}) : (\ddot{Si} + \dot{H})$ gleich bleibt. Diese Proportion war nämlich:

	$(\dot{R}\dddot{R})$	$(\ddot{Si} + \dot{H})$	Differenz.
a.	20,92	21,64	0,72
b.	20,51	21,02	0,51
A.	21,10	21,98	0,88
B.	21,02	21,63	0,61

Auch führt die Mischung dieser Pistazite, trotz des schwankenden Gehalts von Eisenoxydul und der schwankenden Proportion von $\dot{R} : \dddot{R} : \ddot{Si}$ zu ganz gleichen heteromeren Formeln. Diese sind nämlich:

für Pistazit von Bourg d'Oisans: $6(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + \dot{R}\dot{H}$.

für Pistazit von Arendal: $4(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + \dot{R}\dot{H}$.

Denn diese Formeln geben folgende Sauerstoffproportionen:

	Berechnet.			Gefunden		
	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$
$6(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + \dot{R}\dot{H}$	1	0,92	0,08	1	0,943	0,088
do.	—	—	—	1	0,952	0,072
$4(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + \dot{R}\dot{H}$	1	0,89	0,11	1	0,923	0,122
do.	—	—	—	1	0,907	0,120

Noch besser würde bei diesen Analysen Versuch und Rechnung stimmen, wenn sich die Grenzlinie zwischen hygroskopischem Wasser und dem Wasser des accessorischen Moleküls $\dot{R}\dot{H}$ schärfer bestimmen liesse. Bei vorstehenden Analysen wurden die Mineralien im lufttrocknen Zustande untersucht, enthielten daher offenbar noch etwas hygroskopisches Wasser.

2) *Pistazit von Achmatowsk.*

Dieser Pistazit bestand aus grasgrünen Krystallen von kurzsäulenförmigem Habitus. Es waren Zwillinge mit den Flächen $\infty P \infty$, oP, $-P$, P, $P\infty$, $-P\infty$, ∞P_2. Zwillingsebene $P\infty$. Spec. Gew. 3,41.

Die Analyse gab:

		Sauerstoff.			
Glühverlust	0,16				
Kieselsäure	40,27	20,90	20,90	3,033	1,018
Thonerde	20,08	9,37	13,63	1,978	1
Eisenoxyd	14,22	4,26			
Eisenoxydul	2,39	0,53	6,89	1	
Kalkerde	21,61	6,15			
Talkerde	0,53	0,21			
Manganoxydul	Spur				
	99,26				

Dieser Pistazit ist durch den Umstand ausgezeichnet, dass er ganz wasserfrei war. Diess folgte nicht allein daraus, dass er bei starkem Glühen in Kohlenfeuer nur 0,16 p.C. verlor, sondern auch daraus, dass, wenn man kleine Stückchen des Minerals vor dem Löthrohr mit Boraxglas zusammenschmolz, dieselben sich ganz ruhig und ohne die geringste Gasentwickelung lösten, während die wasserhaltigen Epidote unter diesen Umständen ein starkes Aufschäumen bewirkten.

Dieser Pistazit von Achmatowsk kann also als A-Epidot betrachtet werden, mit der Formel $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$. Diese Formel giebt nämlich:

	Berechnet.		Gefunden.	
	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$
$(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$	1	1	1	1,018

3) *Pistazit von Sillböhle.*

Der Pistazit von Sillböhle bei Helsingfors findet sich in Begleitung von Magneteisen. Es sind gewöhnlich ziemlich grosse, dunkelgrüne Krystalle mit den Flächen $\infty P \infty$, $P\infty$, $-P\infty$, $-P$. Spec. Gew, 3,45.

Ausgezeichnet ist der Pistazit dieses Fundortes dadurch, dass mitunter Krystalle vorkommen, die einen Kern von Orthit enthalten. Es wurde daher bei der Analyse ganz besonders auf einen Gehalt des Minerals an Ceroxy-

dul Rücksicht genommen, aber keine Spur davon gefunden. Die Analyse gab:

		Sauerstoff.			
Wasser	1,23	1,09	1,09	0,148	0,053
Kieselsäure	39,67	20,61	20,61	2,815	1,016
Thonerde	18,55	8,66	12,95	1,769	1
Eisenoxyd	14,31	4,29			
Eisenoxydul	3,25	0,72	7,32	1	
Kalk	20,53	5,84			
Magnesia	1,62	0,63			
Natron	0,52	0,13			
Manganoxydul	Spur				
	99,68				

4) *Pistazit von Traversella.*

Diesen Pistazit erhielt ich durch die Güte meines verehrten Freundes, des Herrn Obristlieutenants und Akademikers v. Kokscharoff, der denselben von einer Reise mitbrachte, die er nach Piemont unternommen hatte. Ich erwähne dieses Umstandes, um keinen Zweifel an der Richtigkeit der Angabe des Fundortes aufkommen zu lassen, was leicht geschehen könnte, weil meine Analyse dieses Pistazits ganz andere Resultate gab, als Scheerer's Analyse eines Pistazits desselben Fundortes.

Die Krystalle des von mir untersuchten Pistazits von Traversella hatten mittlere Grösse und dunkelgrüne Farbe. Die Flächen bestanden aus der Combination $\infty P \infty$, $P \infty$ $-P \infty$, $-P$, $\infty P 2$. Spec. Gew. 3,47.

Die Analyse gab:

		Sauerstoff.			
Wasser	1,20	1,066	1,066	0,138	0,052
Kieselsäure	40,08	20,825	20,825	2,701	1,021
Thonerde	16,91	7,897	12,676	1,644	1
Eisenoxyd	15,93	4,779			
Eisenoxydul	1,44	0,319	7,708	1	
Kalk	19,11	5,436			
Talkerde	4,97	1,953			
	99,64				

Aus diesen Analysen folgt, dass die Pistazite von Sillböhle und Traversella die Eigenthümlichkeit besitzen, dass in ihnen das accessorische Molekül X nicht aus $\dot{R}\dot{H}$, sondern aus $\dot{H}$ besteht. Dasselbe findet auch, wie aus den Analysen von Rammelsberg und mir hervorgeht, bei mehreren Zoisiten statt. Auch ist bei den Orthiten und

i . Mosandrit $X = \dot{H}$. Dieser Umstand macht es nöthig, ə in der Epidotform krystallisirenden Mineralien in zwei 'uppen zu zerfällen, die man als die Orthit- und Epidot-'uppen bezeichnen kann. Die Orthite entsprächen dann r Formel $(B)_2\ddot{S}i + n\dot{H}$; die Epidote dagegen der Formel $)_2\ddot{S}i + n\dddot{R}\dot{H}$. Wir werden später hierauf zurückkommen.

Die Formel der Pistazite von Sillböhle und Travar-lla ist: $9(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$. Diese Formel giebt:

	Berechnet			Gefunden.		
	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$
stazit von Sillböhle	1	1	0,055	1	1,016	0,053
stazit von Traversella	—	—	—	1	1,021	0,052

Wir hätten jetzt noch zu beweisen, dass auch diese ɪuen Analysen von Epidoten, denen man hoffentlich nicht ɪrwerfen kann, dass das durch sie gefundene Eisenoxy-ıl durch Reduction von Eisenoxyd entstanden sei, weder it der Formel $3\dot{R}_2\ddot{S}i + 2\dddot{R}_2\ddot{S}i_3$, noch mit der Formel $(\dot{R})(\ddot{S}i)_2$ ɪereineinstimmt.

Die Formel $3\dot{R}_2\ddot{S}i + 2\dddot{R}_2\ddot{S}i_3$ erfordert, dass die Sauer-offatome von $\dot{R} : \dddot{R} : \ddot{S}i$ constant der Proportion 1 : 2 : 3 ıtsprechen müssen. Diese Proportion wurde aber gefun-ən, wie folgt:

	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{S}i$
Pistazit von Bourg d'Oisans	1	2,141	2,964
„ „ Achmatowsk	1	1,978	3,033
„ „ Sillböhle	1	1,769	2,815
„ „ Traversella	1	1,644	2,701

Meine früheren Analysen gaben diese Proportion wie ılgt:

	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{S}i$
Zoisit von Falltigl	1	1,94	2,92
Pistazit von Schumnaja	1	2,07	2,78
do. Arendal	1	2,01	2,77
do. Achmatowsk	1	2,01	2,77
do. Arendal	1	1,91	2,64
do. Burowa	1	1,74	2,62
do. Werchneiwinsk	1	1,74	2,61
do. Bourg d'Oisans	1	1,62	2,49
do. Achmatowsk	1	1,53	2,44

Die Sauerstoffproportion von $\dot{R} : \dddot{R} : \ddot{Si}$ schwankte daher zwischen den Proportionen 1 : 1,53 : 2,44 und 1 : 1,978 : 3,033. Die Formel $3\dot{R}_2\ddot{Si} + 2\dddot{R}_2\ddot{Si}_3$ kann daher unmöglich als der Repräsentant der Mischung aller Epidote betrachtet werden. Was nun Scheerer's polymer-isomorphe Epidotformel $(\dot{R})(\ddot{Si})_2$ anbelangt, so stimmt auch sie nicht besser mit der Mischung der Epidote überein, als obige stöchiometrische Formel. Die Scheerer'sche Formel erfordert nämlich, dass die Summe der Sauerstoffatome von $\dot{R} + (\dot{H})$ sich zu der Summe der Sauerstoffatome von $(\dddot{R}) + \ddot{Si}$ stets wie 1 : 4 verhalte. Meine neuen Analysen der Epidote gaben dagegen folgende Proportionen:

		$(\dot{R})$	$(\ddot{Si})$
Pistazit von	Achmatowsk	1	4,35
do.	Bourg d'Oisans	1	4,02
do.	Sillböhle	1	3,80
do.	Traversella	1	3,63

Meine früheren Analysen gaben folgende Proportionen:

		$(\dot{R})$	$(\ddot{Si})$
Zoisit von	Falltigl	1	3,93
Pistazit von	Schumnaja	1	3,80
do.	Achmatowsk	1	3,67
do.	Arendal	1	3,66
do.	Burowa	1	3,56
do.	Werchneiwinsk	1	3,55
do.	Arendal	1	3,50
do.	Bourg d'Oisans	1	3,35
do.	Achmatowsk	1	3,20

Die Proportion von $(\dot{R}) : (\ddot{Si})$ schwankte daher bei meinen Analysen der Epidote zwischen den Proportionen 1 : 3,20 und 1 : 4,35. Man kann daher unmöglich annehmen, dass in den Epidoten diese Proportion stets 1 : 4 sei.

Aus diesen Erörterungen dürfte wohl klar hervorgehen, dass nur die Heteromerie die chemische Constitution der Epidote richtig zu deuten vermag. Hiernach ent-

halten die Epidote ein Grundmolekül $(B)_2\ddot{S}i$, in dem die Anzahl der Sauerstoff-Atome der Basen gleich ist der Anzahl der Sauerstoff-Atome der Kieselsäure. Dieses Grundmolekül tritt in einigen Fällen isolirt auf, namentlich in dem wasserfreien Orthite oder Allanite und in dem oben beschriebenen Pistazite von Achmatowsk. Gewöhnlich ist es aber verbunden mit einem accessorischen Moleküle, das entweder aus $\dot{H}$ oder aus $\dddot{\bar{R}}$ entsteht. Je nach der verschiedenen Natur dieses Moleküls zerfallen die in der Epidotform krystallisirenden Mineralien in Orthite $= (B)_2\ddot{S}i + n\dot{H}$ und in Epidote in engerem Sinne $= (B)_2\ddot{S}i + n\dot{R}\dddot{\bar{R}}$. $(B)_2\ddot{S}i$ ist in den meisten Fällen $= (\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{S}i$; nur bei dem Mosandrite ist $(B)_2\ddot{S}i = (\dot{R}\ddot{T}i)_2\ddot{S}i$.

Nach diesen Principien lassen sich die in der Epidotform krystallisirenden Mineralien nach folgendem Schema eintheilen.

Gruppe Epidot. $(B)_2\ddot{Si} + nX$.

I. Orthite. $X = \dot{H}$.

1. Titan-Orthit.

(Mosandrit.)

$(a) = (\dot{R}\ddot{Ti})_2\ddot{Si}$; $(b) = \dot{H}$. $\dot{R} < (\dot{Ce}, \dot{Ln}, \dot{Ca})$.

	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
	$(\dot{R}\ddot{Ti})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\ddot{Ti})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{Ti}$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	
✝ Mosandrit (a + b)	1	1	0,50	1	1,03	0,51	1	0,35	1,39	0,71	Mosandrit. Barbier.

2. Mangan-Orthit.

(Partschin.)

$(a) = (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$; $(b) = \dot{H}$. $\dot{R} = (\dot{Mn}, \dot{Fe})$; $\dddot{R} = \dddot{Al}$.

	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	
A Partschin (a)	1	1	0,00	1	0,95	0,00	1	0,87	1,79	0,00	Partschin, Olupian. v. Hauer.

3. Cer-Orthit.
(Gemeiner Orthit.)

(a) $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$; (b) $= \dot{H}.\ \dot{R} < (\dot{Ce}, \dot{Ln}, \dot{Ca}, \dot{Fe})$; $\dddot{R} = (\dddot{Al}, \dddot{Fe})$.

			Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
			$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	
$\frac{1}{6}$	Orthit	(6a + b)	1	1	0,08	1	1,03	0,08	1	1,06	2,13	0,16	Uralorthit, Miask. H.
	do.	do.	—	—	—	1	0,98	0,07	1	1,26	2,23	0,14	do. do. Rammelsberg.
$\frac{1}{3}$	do.	(3a + b)	1	1	0,166	1	1,03	0,13	1	0,90	1,96	0,25	Orthit, New-York. Genth.
	do.	do.	—	—	—	1	1,06	0,16	1	0,78	1,89	0,28	do. do. Bergemann.
	do.	do.	—	—	—	1	1,05	0,18	1	1,05	2,16	0,37	do. Hitteröe. Scheerer.

4. Kalk-Orthit.
(Pistazit z. Th.)

(a) $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$, (b) $= \dot{H}.\ \dot{R} < \dot{Ca}$; $\dddot{R} = (\dddot{Al}, \dddot{Fe})$.

			Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
			$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	
$\frac{1}{9}$	Kalk-Orthit	(9a + b)	1	1	0,55	1	1,016	0,053	1	1,77	2,81	0,15	Pistazit, Sillbohle. H.
	do.	do.	—	—	—	1	1,021	0,052	1	1,64	2,70	0,14	do. Traversella. do.

5. Thon-Orthit.

(Zoisit z. Th., Thulit, Whitamit.)

$(a) = (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$; $(b) = \dot{H}$. $\dot{R} < \dot{Ca}$; $\dddot{R} < \dddot{Al}$.

		Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.					
		$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{Si}$			
$\frac{1}{6}$ Thon-Orthit	(6a + b)	1	1	0,08	1	0,99	0,07	1	1,94	2,92	0,21	Zoisit, Falltigl.	H.
do.	do.	—	—	—	1	0,98	0,08	1	2,04	2,98	0,26	do. Gefrees.	Rammelsb.
$\frac{1}{3}$ do.	(3a + 6)	1	1	0,16	1	1,05	0,14	1	2,24	3,43	0,45	do. Monte Rosa.	do.
do.	do.	—	—	—	1	1,05	0,15	1	1,94	3,09	0,47	do. Fuschthal.	do.

II. Epidote. $X = \dot{R}\dot{H}$.

$(a) = (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$; $(b) = \dot{R}\dot{H}$.

1. Mangan-Epidot.

(Piemontit.)

$\dot{R} < \dot{Ca}$; $\dddot{R} = (\dddot{Mn}, \dddot{Al})$.

		Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.					
		$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$		
A-Piemontit	(a)	1	1	0,00	1	0,99	0,00	1	2,05	3,02	0,00	Piemontit, St. Marcell.	Sobrero.
do.	do.	—	—	—	1	0,92	0,00	1	2,20	2,95	0,00	do. do.	Deville.

$\dot{R} < (\dot{Ca}, \dot{Fe})$; $\dddot{R} = (\dddot{Al}, \dddot{Fe})$.

	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	
$\frac{1}{9}$ Bucklandit (9a + b)	1	0,95	0,048	1	0,91	0,04	1	1,63	2,38	0,11	Bucklandit, Achmatowsk. H.

3. Kalk-Epidot.

(Pistazit z. Th.)

$\dot{R} < \dot{Ca}$; $\dddot{R} = (\dddot{Al}, \dddot{Fe})$.

		Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.						
		$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$			
A-Kalk-Epidot	(a)	1	1	0,00	1	1,02	0,00	1	1,98	3,03	0,00	Pistazit,	Achmatowsk.	H.
$\frac{1}{8}$ do.	(8a + b)	1	0,94	0,06	1	0,95	0,06	1	1,74	2,61	0,17	Puschkinit,	Werchneiwinsk.	do.
$\frac{1}{6}$ do.	(6a + b)	1	0,92	0,08	1	0,95	0,07	1	1,62	2,49	0,19	Pistazit,	Bourg d'Oisans.	do.
do.	do.	—	—	—	1	0,94	0,08	1	2,14	2,96	0,27	do.	do.	do.
do.	do.	—	—	—	1	0,95	0,07	1	1,74	2,62	0,19	do.	Burowa.	do.
do.	do.	—	—	—	1	0,94	0,09	1	1,56	2,41	0,24	do.	Achmatowsk.	do.
do.	do.	—	—	—	1	0,90	0,09	1	2,07	2,78	0,28	do.	Schumnaja.	do.
$\frac{1}{4}$ do.	(4a + b)	1	0,89	0,11	1	0,91	0,11	1	1,91	2,64	0,35	do.	Arendal.	do.
do.	do.	—	—	—	1	0,92	0,12	1	2,01	2,77	0,37	do.	do.	do
do.	do.	—	—	—	1	0,92	0,12	1	2,01	2,77	0,37	do.	Achmatowsk.	do.

4. Thon-Epidot.

(Zoisit z. Th.)

$\dot{R} < \dot{C}a$; $\dddot{R} < \dddot{Al}$.

		Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.						
		$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$			
ǂ Thon-Epidot	(6a+b)	1	0,92	0,08	1	0,96	0,08	1	1,99	2,87	0,25	Zoisit,	Saualpe.	R.
do.	do.	—	—	—	1	0,95	0,10	1	2,09	2,96	0,32	do.	Goshen.	do.

2. Ueber die chemische Constitution der Vesuviane.

Scheerer ist der Meinung, dass ich gesagt haben solle, die Vesuviane wären nach der Formel $(\dot{R}\dddot{R})_2(\ddot{Si}, \dot{H})$ zusammengesetzt; dass mithin bei den Vesuvianen, ebenso wie bei vielen Epidoten, die Summe der Sauerstoff-Atome der Basen gleich sein solle der Summe der Sauerstoff-Atome der Kieselsäure und des Wassers. Es wird daher Scheerer nicht schwer nachzuweisen, dass eine solche Ansicht irrig sein müsse, denn seine Analysen würden dann folgende Sauerstoff-Proportionen geben:

		$(\ddot{Si}+\dot{H})$	$(\dot{R}+\dddot{R})$	Differenz.
Vesuvian von	Ala	21,80	20,06	1,74
do.	Vesuv	21,11	20,46	0,65
do.	Eger	21,27	19,91	1,36
do.	Wilui	19,79	21,01	1,22

Dazu muss ich aber bemerken, dass Scheerer's Ansicht auf einem Irrthume beruht. Ich habe nirgends gesagt, dass die Vesuviane nach der Formel $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2(\ddot{Si},\dot{\bar{H}})$ zusammengesetzt wären, sondern ihre Mischung durch die Formel $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si}+n\dot{\bar{H}}$ ausgedrückt. Nach dieser Formel ist die Summe der Sauerstoff-Atome der Basen gleich der Anzahl der Sauerstoff-Atome der Kieselsäure, wozu dann noch verschiedene Mengen von Wasser accessorisch hinzutreten können. Berechnet man die Scheerer'schen Analysen nach meiner Formel, so erhält man:

		$\ddot{Si}$	$(\dot{R}+\dddot{\bar{R}})$	Differenz.
Vesuvian von	Ala	19,38	20,06	0,68
do.	Vesuv	19,63	20,46	0,83
do.	Eger	19,59	19,91	0,32
do.	Wilui	19,79	21,01	1,22

Man sieht, dass diese Differenzen, blos mit Ausnahme des Vesuvians vom Wilui, nicht grösser sind, als sie gewöhnlich bei Mineral-Analysen vorkommen. Der Vesuvian vom Wilui dagegen enthält, nach meinen Versuchen, neben Eisenoxyd auch noch eine geringe Menge Eisenoxydul, wesshalb bei Scheerer, der blos Eisenoxyd in diesem Minerale annimmt, die Summe der Sauerstoff-Atome von $\dot{R}+\dddot{\bar{R}}$ zu hoch ist.

Was nun die chemische Constitution der Vesuviane anbelangt, so entspricht ihre Mischung weder der Scheerer'schen polymer-isomorphen Formel $(\dot{R})(\ddot{Si})$, noch der stöchiometrischen Formel $3\dot{R}_3\ddot{Si}+2\dddot{\bar{R}}\ddot{Si}$. Nach ersterer Formel müsste sich die Sauerstoff-Proportion von $(\dot{R}(\dot{\bar{H}}))$: $((\dddot{\bar{R}})\ddot{Si})$ stets wie 1 : 2 verhalten. Dieselbe schwankt aber bei den verschiedenen Analysen zwischen 1 : 1,84 und 1 : 2,44. Nach der stöchiometrischen Formel dagegen müsste die Sauerstoff-Proportion von $\dot{R}$: $\dddot{\bar{R}}$: $\ddot{Si}$ stets 1 : 0,66 : 1,66 betragen. Diese Proportion schwankt aber zwischen 1 : 0,53 : 1,49 und 1 : 1,0 : 1,95.

Nur durch die heteromere Formel $(\dot{R}\dddot{\bar{R}})_2\ddot{Si}+n\dot{\bar{H}}$ wird die Mischung der Vesuviane genau ausgedrückt, denn die verschiedenen Analysen gaben folgende Proportionen:

Gruppe Vesuvian. $(\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si} + n\dot{H}$.

$(a) = (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{Si}$; $(b) = \dot{H}$.

		Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
		$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{Si}$	$\dot{H}$	
	A-Vesuvian (a)	1	1	0,00	1	0,97	0,00	1	0,53	1,49	0,00	Vesuvian, Wilui. R.
	do. do.	—	—	—	1	0,95	0,00	1	0,65	1,57	0,00	do. do. H.
$\frac{1}{6}$	do. (6a + b)	1	1,0	0,08	1	0,96	0,07	1	0,70	1,63	0,12	do. Vesuv. S.
	do. do.	—	—	—	1	0,98	0,08	1	9,68	1,65	0,14	do. Eger. S.
	do. do.	—	—	—	1	0,97	0,09	1	0,61	1,56	0,16	do. Monzoni. R.
	do. do.	—	—	—	1	0,98	0,09	1	0,64	1,62	0,16	do. do. R.
	do. do.	—	—	—	1	1,00	0,08	1	0,76	1,77	0,14	do. Sandfort. R.
	do. do.	—	—	—	1	1,04	0,07	1	0,76	1,83	0,12	do. Egg. R.
$\frac{2}{9}$	do. (9a+2b)	1	1,0	0,11	1	0,97	0,11	1	0,70	1,65	0,20	do. Ala. S.
	do. do.	—	—	—	1	0,97	0,11	1	1,00	1,95	0,20	do. Cziklowa. M.
$\frac{1}{4}$	do. (4a + b)	1	1,0	0,125	1	1,03	0,13	1	0,69	1,74	0,22	do. Ala. R.

XXXVIII.

nalytische Methode zur Bestimmung der Magnesia und der Alkalien.

Von

Th. Scheerer.

us d. Nachrichten der G. A. Universität u. d. königl. Gesellschaft d. Wissensch. zu Göttingen. 8. Aug. 1859.)

Den zahlreichen Methoden zur Trennung der Magne-a von den Alkalien kann ich die folgende Trennungsart inzufügen, welche sich durch ihre genauen Resultate, wie urch ihre leichte und schnelle Ausführung empfiehlt. lan bestimmt die Gewichtssumme der Magnesia-, Kali-nd Natronsalze, am besten als neutrale schwefelsaure 'erbindungen, löst die geschmolzene Masse in wenig 'asser und bringt die Lösung in ein kleines tarirtes Becher-las. Nach dem Wägen der Lösung giesst man etwa die lälfte derselben in ein anderes Becherglas und bestimmt as Gewicht des zurückgebliebenen Theiles. Dadurch hat ian also die gesammte Solution — und somit die Summe er Salze — in zwei genau gewogene Theile getheilt. In em einen Theil der Solution bestimmt man nun auf ge-'öhnliche Weise die Magnesia durch phosphorsaures atron, und in dem anderen Theile das Kali als Kalium-latinchlorid. Letzteres kann geschehen, ohne dass die egenwart der Magnesia dabei im mindesten hinderlich 'irkt, wie folgender, von meinem Assistenten Dr. Rube ngestellter Versuch zeigt. Es wurden 0,233 Grm. wasser-eie, neutrale, schwefelsaure Magnesia mit 0,128 Grm. eutralem schwefelsauren Kali in Wasser gelöst und einer ewöhnlichen Kalibestimmung unterworfen. Die Menge es erhaltenen Kaliumplatinchlorids betrug 0,358 Grm., ntsprechend 0,0691 Grm. Kali, während nach der Berech-ung 0,0692 Grm. Kali hätten gefunden werden sollen. ie Menge des Natrons wird, wie bei den betreffenden nderen Methoden, durch Subtraction der gefundenen

Menge des Magnesia- und Kalisalzes von der Gesammtsumme der Salze berechnet. Besonders durch die verhältnissmässige Kürze der Zeit, in welcher diese Bestimmungen der Magnesia und des Kalis — die gleichzeitig neben einander geschehen können — beendet sind, scheint mir diese Methode in vielen Fällen sehr praktisch zu sein.

XXXIX.
Quantitative Bestimmung kleiner Titansäuremengen in Silicaten.

Von
Th. Scheerer.

(Aus d. Nachrichten d. G. A. Universität u. d. königl. Gesellschaft d. Wissensch. zu Göttingen. 8. Aug. 1859.)

Sehr viele Silicate enthalten kleine, bis zu 2 und 3 p.C. steigende Mengen von Titansäure, welche bisher theils ganz übersehen, theils nicht richtig bestimmt wurden, weil es an einer genauen und bequemen Methode zur Abscheidung der Titansäure fehlte. Als eine solche kann ich, nach längerer Erfahrung, die folgende empfehlen. Bei der gewöhnlichen Aufschliessung eines Silicates durch Säuren oder kohlensaures Natron, und nach Fällung der von der Kieselsäure abfiltrirten Solution durch Ammoniak, befindet sich der grösste Theil der Titansäure in diesem Niederschlage, der kleinere bei der Kieselsäure. Letztere wird, auf bekannte Art mit Flusssäure und Schwefelsäure behandelt, und der dabei erhaltene Rückstand mit jenem Niederschlage, den man zuvor geglüht hat, vereinigt. Die vereinigte Masse — in welcher, ausser Titansäure, hauptsächlich Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul, etwas Kalkerde und Magnesia vorhanden sein können — wird mit einer zu ihrer Lösung hinreichenden Menge sauren schwefelsauren Kalis zusammengeschmolzen und die Temperatur hierbei allmählich so weit gesteigert, dass die über-

schüssige Schwefelsäure grösstentheils verraucht ist, was man nicht blos an dem Aufhören eines starken Schwefelsäuredampfes, sondern auch an dem Eintreten eines dickflüssigen Zustandes der Masse, gewahrt. Nach dem völligen Erkalten löst man die geschmolzene Masse in Wasser, wobei man, wenn die Operation gelang und keine Kieselsäure mehr vorhanden ist, eine vollkommene klare Lösung erhält. Durch diese Solution, die man vorher stark verdünnt, leitet man so lange Schwefelwasserstoff, bis dieselbe stark darnach riecht, bis also alles Eisenoxyd in Oxydul umgewandelt ist. Der hierbei gefällte Schwefel kann in der Flüssigkeit bleiben. Dieselbe wird in einen Kolben gebracht, nach Befinden noch mehr verdünnt, und bei fortwährendem Hindurchleiten von Kohlensäuregas zum Kochen erhitzt und gegen eine halbe Stunde im Kochen erhalten. Die Titansäure wird hierbei allmählich ausgefällt, während Thonerde, Eisenoxydul u. s. w. vollständig gelöst bleiben.

Rutil von Snarum aus Norwegen, auf diese Weise von Dr. Rube auf Titansäure analysirt, ergab bei einem Versuche 96,4, bei einem zweiten 96,5 p.C. reine, eisenfreie Titansäure. In dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxyd liess sich durch Löthrohrreaction nur eine sehr geringe Menge Titansäure nachweissen.

XL.
Ueber die Einwirkung des Wasserstoffs auf einige Metallsalzlösungen unter verschiedenem Drucke.

Von

N. Békétoff.

(Compt. rend. 1859. t. XLVIII. (No. 9.) p. 442.)

Babinet hat gezeigt, dass die Entwickelung des Wasserstoffs aus Säuren durch Metalle so abhängig ist

von dem Drucke, dass sie bei einem gewissen Druckgrade gänzlich aufhört. Man könnte glauben, dass das Umgekehrte stattfindet, und dass der comprimirte Wasserstoff seinerseits gewisse Metalle aus ihren Auflösungen in Säuren auszuscheiden vermöchte. Ich habe darüber Versuche angestellt.

Ich habe hauptsächlich die Silbersalze hierbei berücksichtigt, von denen bekanntlich schon einige Reductionen durch Wasserstoff bekannt sind. Man hatte beobachtet, dass das salpetersaure Silberoxyd selbst durch reinen Wasserstoff zersetzt wird, während er auf das schwefelsaure Silberoxyd ohne Wirkung ist, und Osann hat angegeben, dass der durch die Säuren in gewissen Fällen entwickelte Wasserstoff selbst das Sulfat reducirt, während diess der gewöhnliche Wasserstoff nicht thut; er hat hieraus geschlossen, dass der Wasserstoff wie der Sauerstoff in einer activen Modification auftreten könne, die er Ozon-Wasserstoff nennt (s. d. Journ. LXVI, 102 u. LXXI, 355).

Die Methode meiner Versuche ist sehr einfach: man bringt an verschiedene Punkte einer mehrmals gebogenen Glasröhre die Metalllösung, die Säure und das gereinigte Zink und schmilzt dann die Röhre zu. Man bringt nun durch leichtes Bewegen der Röhre das Zink mit der Säure zusammen und beobachtet von Zeit zu Zeit die eintretenden Erscheinungen. Bei einigen Versuchen liess ich den entwickelten Wasserstoff vor der Einwirkung auf die Metalllösung über eine Schicht desselben Salzes gehen, welche zwischen der Säure und der Lösung angebracht war, habe jedoch keine Verschiedenheit dabei beobachtet. Alle Versuche wurden bei abgehaltenem Lichte angestellt. Folgendes sind die erhaltenen Resultate.

Eine Lösung von Chlorsilber in Ammoniak mit comprimirtem Wasserstoff zusammengebracht bräunt sich an der Oberfläche, dann breitet sich die Wirkung auf die ganze Masse aus und nach Verlauf von einigen Tagen setzt sich an die Wände und den Boden der Röhre ein grauliches Pulver von metallischem Silber ab. Mit Wasserstoff unter gewöhnlichem Drucke fand ich keine Reductionserscheinungen bei derselben Lösung.

Aus salpetersaurer Silberoxydlösung setzt sich bei gleicher Behandlung bald weisses metallisches Silber in dünnen, ein krystallinisches Netzwerk bildenden Häutchen ab. Die neutrale Flüssigkeit wird dabei sauer. Wasserstoff unter gewöhnlichem Drucke wirkt mit der Zeit ebenso auf salpetersaure Silberlösung. Das schwefelsaure Silberoxyd zeigte sehr auffallende Erscheinungen. Eine concentrirte Lösung dieses Salzes zeigt selbst nach mehrtägiger Einwirkung von comprimirtem Wasserstoff keine Spur einer Reduction; eine mit dem dreifachen Gewicht Wasser verdünnte Lösung beginnt aber schon nach mehrstündiger Berührung mit dem Wasserstoff sich zu zersetzen. An einigen Stellen setzt sich das Silber in Form eines Metallspiegels ab, an andern als dunkelgraues Pulver, das bei geringem Erwärmen sich unter Gasentwickelung in metallisches Silber umwandelt. Ich konnte wegen Mangel an Substanz dieses Pulver nicht genauer untersuchen, die Umstände, unter denen es sich bildet, machen es aber wahrscheinlich, dass es Silberhydrür ist; Oxyd kann es nicht sein, weil die Flüssigkeit, in welcher es sich erzeugt, saure Reaction zeigt.

Essigsaures Silber wird schon bei gewöhnlichem Drucke von Wasserstoff zersetzt.

Mehrere Versuche mit salpetersaurem Quecksilberoxydul unter sehr starkem Drucke gaben ebenfalls positive Resultate; es erschienen an der Berührungsstelle kleine Quecksilberkugeln, die sich am Boden der Röhre zu grösseren vereinigten und die Flüssigkeit behielt ihre ursprüngliche Farbe und Durchsichtigkeit.

Aus diesen Thatsachen glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu können:

1) Der gewöhnliche und gasförmige oder in einer Flüssigkeit gelöste Wasserstoff kann einige Metalle aus ihren Lösungen in Säuren ausfällen.

2) Diese Wirkung des Wasserstoffes hängt von dem Drucke des Gases und der Verdünnung der Metalllösung oder mit andern Worten von der chemischen Masse des reducirenden Körpers ab, wie bei anderen Wirkungen dieser Art.

3) Es ist möglich, dass bei stärkerem Drucke als ich ihn anwendete noch andere Metalle als das Silber und Quecksilber durch Wasserstoff gefällt werden können.

Ich werde diese im Laboratorium des Herrn Dumas ausgeführten Versuche weiter fortsetzen.

XLI.

Ueber die Reduction der Chlorüre des Baryums Strontiums und Calciums durch Natrium, so wie über Legirungen dieser Metalle.

Von

H. Caron.

(Compt. rend. 1859. t. XLVIII. (No. 9.) p. 440.)

Bis jetzt konnte man ausser dem Chlormagnesium kein Chlorür einer alkalischen Erde durch Natrium zersetzen. Ich werde im Nachfolgenden zeigen, wie mir diese Reduction leicht gelang.

Ich machte die Beobachtung, dass die Gegenwart eines fremden Metalls in einem geschmolzenen Salze, das reducirt werden soll, die Reduction öfters erleichtert, entweder indem es die Moleküle des reducirten Metalls vereinigt, wenn dieses fähig ist aufgelöst zu werden, oder indem es sich mit dem reducirenden Metalle vorher legirt und seine Wirkung lokalisirt.

Auf diese Beobachtung hin stellte ich Legirungen von Natrium mit verschiedenen Metallen, wie Blei, Zinn, Wismuth, Antimon etc. dar; diese Legirungen entstehen im Allgemeinen leicht, öfters aber unter lebhafter Entwickelung von Wärme und Licht, so dass bei ihrer Darstellung Vorsicht angewendet werden muss. Damit diese Legi-

ungen geschmeidig bleiben, dürfen sie nicht mehr als $\frac{1}{8}$ hres Gewichts Natrium enthalten, jedoch ist diese Menge ıicht unumgänglich nothwendig.

Um eines der Chlorüre von Baryum, Strontium oder 'alcium zu reduciren schmilzt man dieses in einem ge- vöhnlichen Tiegel und setzt ihm, wenn es vollkommen lüssig und gut rothglühend ist, eine auf die obenerwähnte rt dargestellte Natriumlegirung zu. Man erhitzt dann ıoch einige Augenblicke, damit sich das Metall zu Boden etzen kann, und nimmt es aus dem Feuer. Es ist nöthig, inen Ueberschuss von Chlorbaryum im Verhältniss zum Iatrium anzuwenden. Man erhält auf solche Weise einen rystallinischen Metallregulus von verschiedenem Ansehen, e nach dem legirten Metall.

Diese Legirungen enthalten nur Spuren von Natrium, venn sie richtig dargestellt worden sind. Bei der Analyse aben einige derselben folgende Resultate:

	Blei und Calcium.	Antimon und Calcium.		Wismuth und Baryum.	
Calcium	17,10	Calcium	7,60	Baryum	28,00
Blei	81,10	Antimon	92,40	Wismuth	72,00
Natrium	0,32		100,00		100,00
Silicium u. Zinn	0,52				
Magnesium	0,38				
Verlust	0,58				
	100,00				

Der Gehalt dieser Legirungen variirt nach der Menge es in der reducirenden Legirung enthaltenen Natriums; ıdessen verliert man über eine gewisse Grenze hinaus Iatrium, d. h. die Menge des reducirten Baryum, Strontium der Calcium ist schwächer im Verhältniss zum angewen- eten Natrium.

Es ist auch möglich, die Legirungen ohne Anwen- ung von Natrium zu erhalten. So genügt es z. B. behufs er Darstellung einer Legirung von Zinn und Baryum ein ıniges Gemisch von kohlensaurem Natron, Kohle, Chlor- aryum und pulverförmigem Zinn zu erhitzen bis keine atriumdämpfe mehr entweichen. Die Reaction ist leicht nzusehen, aus kohlensaurem Natron und Kohle entsteht atrium, das sich mit dem Zinn legirt und das Chlor-

baryum reducirt. Ich kann jedoch nicht genau die geeignetsten Mengen für Bereitung dieser Legirung angeben.

Diese Legirungen, auf die eine oder andere Art dargestellt, sind wahre Verbindungen, welche durch die Wärme nicht zersetzt werden. So verlor z. B. ein Regulus von Wismuth-Baryumlegirung in einem Kohlentiegel bei der Schmelzhitze des Nickels erhitzt nur sehr wenig an Gewicht, nur eine kleine Menge Baryum war durch das im Tiegel stets vorhandene Kohlenoxyd verloren gegangen.

Alle diese Legirungen oxydiren sich rasch an der Luft und zersetzen das Wasser sehr lebhaft, wenn sie mehr als 5 p.C. Alkalimetall enthalten; sie lassen alsdann das fremde Metall unangegriffen in Form eines schwarzen Pulvers zurück.

Die Legirungen von Baryum, Strontium und Calcium mit Antimon entwickeln mit Wasser zusammengebracht Wasserstoff, der sehr reich an Antimonwasserstoff ist; die Calciumlegirung z. B. liefert ein Gas, das, obwohl es überschüssigen Wasserstoff enthält, doch im Liter Gas einen Gehalt von 1,768 Antimon ergab.

Die Wismuthlegirungen liefern keinen wismuthhaltigen Wasserstoff.

Wenn man in einem gut bedeckten Tiegel von Schmiedeeisen oder Gusseisen ein Gemenge schmilzt von Chlorcalcium und Natrium in solchen Verhältnissen, dass viel überschüssiges Natrium vorhanden ist und Sorge trägt, dass sich die Temperatur nicht über den Punkt erhöht, wo sich Natrium verflüchtigt, so erhält man eine Natrium-Calciumlegirung, aus der man alles Natrium durch Destillation in einem eisernen Gefässe entfernen kann; es bleibt alsdann das Calcium in schwammigem Zustand zurück, oxydirt sich aber so leicht, dass man es nicht mehr schmelzen kann, ohne es zu verbrennen. Ausserdem verhindert auch der das Metall überziehende Kalk die Vereinigung der Metalltheilchen. Es ist möglich, dass durch Verbesserungen dieses Verfahrens das Calcium im reinen Zustand erhalten werden kann.

Dieselben Mittel zur Darstellung der Legirungen von Natrium mit Baryum oder Strontium angewandt gaben kein Resultat.

Diese Untersuchungen sind im Laboratorium des Herrn H. St. Claire Deville gemacht worden.

XLII.
Ueber den künstlichen schwefelsauren Baryt.

Von

J. Pelouze.

(Compt. rend. 1859. t. XLVIII. (No. 16.) p. 771.)

Der unter dem Namen Barytweiss (Permanentweiss) bekannte künstliche schwefelsaure Baryt wird von einigen Fabrikanten durch Auflösen des natürlichen kohlensauren Baryts und Fällen der Lösung mit Schwefelsäure dargestellt und die abfiltrirte Salzsäure von Neuem zum Auflösen benutzt.

Ich habe gefunden, dass man ein ganz ähnliches Barytweiss erhält durch directes Behandeln des kohlensauren Baryts mit verdünnter Schwefelsäure, ohne dass man das Mineral zu pulvern braucht. Es genügt, der Mischung von Wasser und Schwefelsäure 3—4 p.C. Chlorwasserstoffsäure zuzusetzen und dasselbe zum gelinden Sieden zu erhitzen. Die Stücke des kohlensauren Baryts, selbst die grösseren, verschwinden nach und nach und verwandeln sich vollständig in ein schönes weisses Pulver, von der grössten Feinheit, welches ganz aus schwefelsaurem Baryt besteht.

Ohne Zusatz von Chlorwasserstoff wird das Carbonat nur äusserst langsam angegriffen, selbst nach längerem Sieden mit verdünnter Schwefelsäure erscheint nur eine schwache Trübung von schwefelsaurem Baryt.

Es ist leicht einzusehen, dass hierbei die Chlorwasserstoffsäure lösliches Chlorbaryum bildet, das sogleich durch die Schwefelsäure zersetzt wird und auf solche Weise dieselbe Menge Salzsäure immer von Neuem zur Wirkung kommt, und in der That die letztere Säure, nicht die Schwefelsäure, es ist, durch welche die Stücke des kohlensauren Baryts zum Verschwinden kommen. Der Versuch wird noch interessanter, wenn man mit Wasser verdünnte Schwefelsäure in zwei Kolben zum Sieden bringt, in denen einige Stücke von kohlensaurem Baryt liegen; bringt man einige Tropfen Salzsäure mit dem Ende eines Glasstabes in den einen Kolben, so sieht man sogleich ein weisses Pulver von den Stücken des kohlensauren Baryts sich ablösen, dessen Menge zunimmt, während sich zugleich ein Aufbrausen von Kohlensäure zeigt. In dem zweiten Kolben zeigt sich nichts Aehnliches, die Flüssigkeit wird kaum durch Spuren von schwefelsaurem Baryt getrübt.

Hierbei zeigt sich demnach eine Erscheinung ähnlicher Art wie bei der Fabrikation des Bleiweisses nach der holländischen Methode, wobei der Zusatz einiger Tropfen Essig genügt, um grosse Mengen Blei zu oxydiren; ohne die Gegenwart der Essigsäure wird das Blei von der Luft und der Kohlensäure nicht angegriffen.

Ebenso, obwohl in geringerem Grade, widersteht der kohlensaure Baryt der Einwirkung der Schwefelsäure, wenn nicht Chlorwasserstoffsäure mitwirkt.

Versuche mit Marmor zeigten, dass dieser viel schwieriger von einem Gemenge von verdünnter Schwefelsäure mit sehr wenig Salzsäure angegriffen wird als der kohlensaure Baryt, selbst bei Zusatz von verhältnissmässig grossen Mengen Salzsäure erfordert seine Umwandlung in schwefelsauren Kalk immer noch sehr lange Zeit. Die Marmorstücke sind tief hinein mit Gyps imprägnirt. Ich kenne bis jetzt die Ursachen dieses verschiedenen Verhaltens nicht.

Aus obiger Beobachtung ergiebt sich, dass Marmor und alle festen Kalksteine in Stücken bei Zersetzung durch ein Gemisch von verdünnter Schwefelsäure mit einer kleinen

Menge Salzsäure eine schwache und sehr regelmässige Entwickelung von Kohlensäure geben, die bei der Fabrikation von kohlensaurem Wasser benutzt werden könnte.

XLIII.

Wirkung der Luft auf ein Gemenge von Schwefelcalcium und kohlensaurem Kali oder Natron.

Von

J. Pelouze.

(Compt. rend. 1859. t. XLVIII. (No. 16.) p. 768.)

Als ich eine Probe roher künstlicher Soda behufs der Analyse bis zum Dunkelrothglühen erhitzte erhielt ich nachstehend beschriebene unerwartete Resultate.

Die Soda war als 38grädige bezeichnet oder enthielt 41 p.C. reines kohlensaures Natron und dieses Resultat ergab sich auch, wenn ich sie auslaugte, ohne sie vorher erhitzt zu haben.

Wenn ich aber 5 Grm. oder die gewöhnlich angewendete Menge derselben nur während einiger Minuten roth glühte, so erniedrigte sich ihr Gehalt um 20, 30, 40 ja 50 p.C.

Bei länger andauernder Hitze sank der Gehalt noch mehr. Es war leicht die Ursache dieser Abnahme des kohlensauren Natrons zu erkennen.

Einige grosse Stücke der rohen Soda während einer Stunde im Thontiegel in der Dunkelrothgluth erhalten gaben nach dem Auslaugen eine reichliche Krystallisation von schwefelsaurem Natron; in der Mutterlauge blieb nur eine sehr geringe Menge von kohlensaurem Natron zurück,

der Rückstand bestand hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk.

Beim Glühen an der Luft vermehrte sich das Gewicht der rohen Soda in dem Maasse als der alkalimetrische Titer sank, während sich beim Glühen in einer sauerstofffreien Atmosphäre, z. B. in Kohlenoxyd, weder das Gewicht noch der Titer änderte; die Soda blieb unverändert. Die Erklärung der erwähnten Erscheinungen ist daher sehr einfach.

Das Schwefelcalcium, welches in der rohen Soda in Form von Oxysulfuret enthalten ist, nimmt unter dem Einfluss der Luft und der Glühhitze Sauerstoff auf und geht in schwefelsauren Kalk über, der sich bei nachherigem Auslaugen mit dem kohlensauren Natron in schwefelsaures Natron und kohlensauren Kalk umsetzt.

Diese Bildung von Schwefelsäure beim Rösten findet bekanntlich auch bei den Auslaugungsrückständen der rohen Soda und dem Schwefelcalcium statt. Die Gegenwart von kohlensaurem Natron scheint diess nicht zu hindern, sondern im Gegentheil zu beschleunigen und zu begünstigen.

Die erwähnte Zersetzung ist aber in Bezug auf die chemische Analyse und die Fabrikation der Soda von Wichtigkeit.

Sie zeigt, dass man die Alkali-Carbonate, deren Gehalt man genau bestimmen will, bei Abschluss der Luft trocknen muss, wenn sie schwefelsaure Erden enthalten.

Ohne diese Vorsicht findet man ihren Gehalt zu gering, ja er kann gleich Null werden.

Es ist auffallend, dass die Analytiker die erwähnte Zersetzung der rohen Soda durch heisse Luft und die Rückbildung von schwefelsaurem Natron und kohlensaurem Kalk bisher nicht beobachtet haben. Von den Fabrikanten wird sie in Zukunft berücksichtigt werden müssen, sie haben die rohe Soda nach ihrer Bildung möglichst rasch dem gleichzeitigen Einfluss der Luft und der Wärme zu entziehen.

Dass diese Zersetzung nicht in den Sodaöfen eintritt, welche ein Gemenge von Kreide, Glaubersalz und Kohle enthalten, hat seinen Grund darin, dass sich fortwährend Kohlenoxydgas entwickelt und der Sauerstoff der in den Apparaten circulirenden Luft zur Bildung von Kohlensäure verwendet wird. Es unterliegt keinem Zweifel, dass, wenn man die Operation länger fortsetzte, und die brennbaren Gase, welche die Soda schützen, durch Luft verdrängt würden, eine mehr oder minder grössere Gehaltsverminderung des Products eintreten müsste.

Die Veränderung der Soda tritt schon bei einer tief unter der Rothglühhitze liegenden Temperatur ein. Wenn man z. B. in einer offnen Röhre rohe Soda während mehrer Stunden im Oelbade auf 200—300° erhitzt, so ist sehr leicht ein Sinken des alkalimetrischen Gehalts zu beobachten. Ja es zeigt sich sogar eine ähnliche obwohl viel schwächere Veränderung beim Liegen der Rohsoda während mehrer Monate an der Luft in den Magazinen; ihr Gehalt ist alsdann gesunken und man findet in Folge der Oxydation eines Theils des Schwefelcalciums schwefelsaures Natron in derselben.

Ganz dieselben Zersetzungen erleiden, wie ich schon erwähnt habe, alle Gemenge von kohlensauren Alkalien und schwefelsauren Erden; so z. B. die Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron, welche aus vergohrener Melasse gegenwärtig so häufig gewonnen werden. Diese Salze sind öfters mit Schwefelcalcium gemengt und ihr Titer sinkt um mehrere Grade, wenn man sie glüht. Jedoch tritt diese Veränderung langsamer und in viel geringerem Maasse ein als bei roher künstlicher Soda.

XLIV.
Notiz über das vierfach-molybdänsaure Ammon.

Von
Richard Maly.

(Aus d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien.)

Behufs der Darstellung einiger Molybdänpräparate wurde als Ausgangspunkt dieser eine grössere Menge in Aetzammoniak gelöster Molybdänsäure dem freiwilligen Verdunsten an der Luft überlassen, und die so in grossen durchsichtigen Krystallen erhaltene Verbindung einer vollständigen Analyse unterworfen.

Die Krystalle gehörten dem hemiorthotypen Systeme an, und war die gewöhnliche Combination folgende: $P - \infty . - \frac{P}{2} . P + \infty . \breve{P}r + \infty$ mit Abweichung in der kleineren Diagonale, also im Wesentlichen übereinstimmend mit denen, die Delffs (Ann. d. Chem. u. Phys. LXXXV, 450) als auf gleiche Weise erhalten beschreibt, und wahrscheinlich auch mit denen, die Svanberg und Struve (dies. Journ. XLIV, 282) „als grosse sechsseitige Säulen mit zwei Abstumpfungsflächen" bezeichneten,

Die Analyse ergab ein von allen früheren Analysen dieses Salzes abweichendes Resultat, und zwar der Formel $NH_4O, 4MoO_3 + 2HO$ entsprechend, wofür weiter die analytischen Belege folgen.

Unter im Allgemeinen denselben Bedingungen bei der Krystallisation erhielten: Berzelius neutrales molybdänsaures Ammon, Svanberg und Struve ein Doppelsalz nach der Formel $NH_4O, 2MoO_2 + NH_4O, 3MoO_2 + 3HO$ zusammengesetzt, welches Resultat Berlin (dies. Journ. XLIX, 444) später bestätigt.

Delffs hält das so dargestellte Salz für zweifachsaures als analog mit der unter gleichen Umständen sich bildenden Wolframverbindung.

Ich erhielt immer vierfachsaures Salz, dasselbe, welches Berlin erst durch Behandlung seines an der Luft krystallisirten Salzes mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure bekam.

Analyse des Salzes.

A. Bestimmung der Molybdänsäure.

Methode. Eine gewogene Menge loser Krystalle wurde im Platintiegel bis zur vollständigen Verflüchtigung des Ammoniaks und Wassers erhitzt, wobei die Krystalle heftig decrepitirten. Im Falle der Bildung von blauem Oxyd wurde mit etwas Salpetersäure befeuchtet und wieder erhitzt.

Resultat.

I. 1,985 Grm. Substanz gaben an Rückstand 1,715 Grm. = 86,39 p.C.

II. 1,673 Grm. Substanz gaben an Rückstand 1,452 Grm. = 86,79 p.C.

III. 0,834 Grm. Substanz gaben an Rückstand 0,727 Grm. = 87,15 p.C.

Das Mittel von diesen drei Versuchen giebt einen Gehalt von 86,77 p.C. an Molybdänsäure.

Ein Versuch mit dem durch Erkaltenlassen der heissen Lösung erhaltenen Salze, das gewöhnlich in halbkugelförmigen, wawellitartigen Krystallgruppen auftritt, gab einen Gehalt von 86,90 p.C. Molybdänsäure, was auf eine mit dem anderen Salze gleiche Zusammensetzung schliessen lässt.

B. Bestimmung des Ammons.

Methode. Eine gewogene Menge loser Krystalle wurde in einem Kölbchen mit Natronlauge gekocht, das entweichende Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure geleitet und als Platinsalmiak bestimmt.

Resultat.

2,692 Grm. Substanz gaben 1,848 Platinsalmiak oder 0,2173 Grm. Ammon, woraus sich der Procentgehalt zu 8,10 berechnet.

Zusammenstellung der Resultate.

	Gefunden.		Berechnet.
4 At. Molybdänsäure	86,77		86,43
1 „ Ammon	8,10		8,02
2 „ Wasser	5,11	(indirect)	5,55
	100,00		100,00

C. Bestätigung durch die Elementaranalyse.

1,235 Grm. Substanz gaben 0,218 Grm. Wasser = 0,0242 Grm. Wasserstoff = 1,95 p.C.

Der Wasserstoff des ganzen Salzes	1,95 p.C.
davon der Wasserstoff des Ammons nach der directen Bestimmung	1,246 „
bleibt für das Wasser	0,704 p.C.

Wasserstoff, statt 0,616, was obiger Formel entspricht.

XLV.

Beiträge zur Geschichte des Bleies.

Von

F. Reich, Bergrath.

(Aus dem Jahrbuch für den Berg- und Hüttenmann auf 1860. Vom Verf. mitgetheilt.)

Mehrfache Untersuchungen in dem Freiberger Hüttenlaboratorium in Verbindung mit auf den königl. sächs. Schmelzhütten im Grossen ausgeführten Processen haben Erfahrungen über das Verhalten des Bleies in verschiedenen Beziehungen geliefert, deren Zusammenstellung für den Hüttenmann nicht ohne Interesse sein dürfte, wenn auch dabei manches allgemein Bekannte mit zu erwähnen ist. Die Ausführung dieser Versuche ist nur zum kleinen Theil von mir, grossentheils aber durch den jetzt als Hülfswardein bei der königlichen Münze zu Dresden fungirenden Herrn Göldner erfolgt.

Specifisches Gewicht.

Wegen des grossen specifischen Gewichtes des Bleies, elches das der damit gewöhnlich verbundenen Metalle bertrifft, spielt diese Eigenschaft bei Beurtheilung der einheit und Güte von Bleisorten eine wichtige Rolle, in- em jede gewöhnliche Verunreinigung das specifische ewicht erniedrigt.

Die Vertrauen verdienenden Originalangaben über ecifisches Gewicht des Bleies, welche ich auffinden onnte, sind folgende: Brisson (die specifischen Gewichte er Körper, übersetzt von Blumhof, mit Zusätzen von ästner, Leipzig 1795. 8.) giebt von gegossenem Blei

11,3523

a. Von einer Correction wegen Temperatur und Ge- ichtsverlust in der Luft ist nicht die Rede.

Guyton-Morveau (Gilb. Ann. Bd. 34. p. 214) giebt

11,358 bis 11,388

a, ohne jedoch der Temperatur oder einer Correction Er- ähnung zu thun, indem er vorzüglich nur die Frage, ob as Blei durch Druck dichter werde (siehe nachher), be- pricht.

Kupffer (*Ann. de chim. et phys. T.* 40. v. J. 1829. p. 289 der Kastner Archiv für die ges. Naturlehre, Bd. 8, p. 340) estimmte mit grosser Sorgfalt das specifische Gewicht les in Russland käuflichen besten sibirischen Bleies, und and dasselbe mit Reduction auf den luftleeren Raum und uf Wasser von der grössten Dichtigkeit

bei 17° C. zu 11,3303
„ 17° „ „ 11,3303
„ 15° „ „ 11,3299
„ 14° „ „ 11,3338

Diese Zahlen wären aber noch auf eine bestimmte Tem- eratur des Bleies zu reduciren, und wenn man dazu 0° C. vählt, so erhält man

11,3468, 11,3468, 11,3445 und 11,3484.

Karsten (Schweigger's Journ. Bd. 65, p. 413) findet ür Blei, aus reinem, krystallisirten salpetersauren Bleioxyd

durch Glühen im Porcellantiegel und Reduction durch Kohle erhalten,

11,3888.

Es ist zu bedauern, dass (p. 408) nur gesagt ist, alle Gewichtsbestimmungen seien auf die Temperatur von 0° C. reducirt worden, und dass weder die Originalbeobachtungen mitgetheilt wurden, noch zu ersehen ist, wie die Reduction erfolgte, um so mehr, als dieses die einzige Bestimmung für chemisch reines Blei ist, die ich finden kann.

Ein durch den Pattinson-Process gereinigtes, silberfreies Probirblei, welches weniger als 0,1 p.C. Kupfer und Eisen enthielt, hatte auf 0° C., die grösste Dichtigkeit des Wassers und den luftleeren Raum reducirt, nach drei Wägungen zu ganz verschiedenen Zeiten, ein specifisches Gewicht von

11,374
11,365
11,363

Ein aus reinem essigsauren Bleioxyd dargestelltes Blei, in dem ich bei Auflösung von mehr als 30 Grm. nur 0,007 p.C. Eisen auffinden konnte, gab mir, eben so reducirt, das specifische Gewicht von

11,3695
11,3683

und zwischen Papier breit geschlagen, nach sorgfältig wieder blank gemachter Oberfläche,

11,3675.

Wenn man daher das specifische Gewicht des reinen Bleies bei 0° C. gegen Wasser von der grössten Dichtigkeit zu

11,370

annimmt, so wird man sicherlich nicht viel fehlen.

Noch findet sich in vielen Lehrbüchern und Tabellen über specifische Gewichte die Zahl

11,445

für reines Blei aufgeführt, und hat mich um so mehr beschäftigt, als die Autorität von Berzelius beigefügt ist. Wirklich ist dieselbe in seinem Lehrbuche der Chemie aufgenommen. Es ist mir aber nicht gelungen, ausfindig zu machen, ob er sie selbst feststellte, oder ob sie etwa nur von Musschenbroek (*introductio ad phil. nat. T. II.*

p. 540), der sie für die reinsten Bleisorten angiebt, entlehnt ist. Trotz der Autorität von Berzelius halte ich diese Zahl entschieden für zu hoch.

Zur Reduction der specifischen Gewichte dient die Formel

$$a = R^3 [\gamma q - (q - 1) \alpha],$$

worin a das wahre specifische Gewicht bei 0° C.; R^3 das Volumen des Körpers bei der Temperatur t° C., wenn das bei 0° C. = 1 gesetzt wird, so dass, nimmt man die lineare Ausdehnung des Bleies von 0 bis 100° C. zu 0,00285 an, für Blei $R^3 = 1 + \frac{3 \,.\, 0{,}00285 \,.\, t}{100}$ ist; γ das specifische Gewicht des Wassers bei t° C. dasselbe bei der grössten Dichtigkeit = 1 gesetzt; α das specifische Gewicht der Luft gegen Wasser; q das rohe specifische Gewicht des Körpers, gefunden durch Division seines absoluten Gewichtes durch seinen Gewichtsverlust in Wasser — bedeuten. Es ist dann auch

$$e = \gamma q - (q - 1) \alpha$$

das wahre specifische Gewicht des Körpers bei der Temperatur t° C.

Vorausgesetzt ist dabei, dass die Temperatur der Luft bei beiden Wägungen und die des Wassers gleich gewesen sei.

α ändert sich bekanntlich mit dem Barometerstande und der Temperatur, man kann es aber, wenn nicht ganz abnorme Verhältnisse obwalten, ohne merklichen Fehler zu 0,0012 annehmen.

Zur Bequemlichkeit derjenigen, welche genau bestimmte specifische Gewichte von guten Bleisorten zu reduciren wünschen, lasse ich hier eine kleine Tabelle folgen, welche von einem Blei, dessen wahres specifisches Gewicht bei 0° C. 11,370 ist, das wahre specifische Gewicht bei höheren Temperaturen, das rohe specifische Gewicht, wie es bei diesen Temperaturen erhalten wird, und die Zahl angiebt, um welche man das gefundene rohe specifische Gewicht vermindern muss, wenn man dasselbe auf 0° C., auf Wasser von der grössten Dichtigkeit und auf den luftleeren Raum reduciren will. Dieser letzteren Zahl wird man sich auch bedienen können, wenn

das specifische Gewicht des Bleies nicht ganz 11,370 i sich jedoch dieser Grösse ziemlich nähert, wogegen b sehr unreinen Bleisorten diese Reduction nicht ganz richt sein wird.

t in Centesimal-graden.	e wahres specifisches Gewicht.	q rohes specifisches Gewicht.	Zahl, um welch das rohe spec. Ge zu vermindern i um das wahre b 0° C. zu erhalte
0	11,3700	11,3842	0,0142
1	3690	3826	0,0126
2	3681	3812	0,0112
3	3671	3799	0,0099
4	3661	3788	0,0088
5	3651	3778	0,0078
6	3642	3772	0,0072
7	3632	3766	0,0066
8	3622	3761	0,0061
9	3613	3758	0,0058
10	3603	3757	0,0057
11	3593	3757	0,0057
12	3583	3758	0,0058
13	3574	3762	0,0062
14	3564	3767	0,0067
15	3554	3772	0,0072
16	3545	3779	0,0079
17	3535	3787	0,0087
18	3525	3797	0,0097
19	3516	3808	0,0108
20	3506	3820	0,0120
21	3496	3834	0,0134
22	3487	3849	0,0149
23	3477	3866	0,0166
24	3467	3883	0,0183
25	3457	3900	0,0190

Um zu zeigen, wie genau die vermehrte Unreinigkei des Bleies mit einer Verminderung des specifischen Ge wichtes zusammenhängt, führe ich folgende Untersuchun gen über ein sehr unreines Schlackenblei an, welche durch 19stündiges Raffiniren in ein gutes Weichblei ve wandelt wurde, und füge noch einige andere Bleisorte hinzu. Dabei ist die Temperatur, mit Ausnahme bei Probirblei, die etwa 15° C. betrug, nicht notirt worden, e

daher die angegebenen specifischen Gewichte nur die
uncorrigirten.

leisorte.	Rohes specifisches Gewicht.	Procentgehalt an Blei.	Kupfer.	Eisen.	Nickel.	Antimon.	Arsen.	Schwefel.
:kenblei	10,787	92,41	0,18	0,04	Spur	5,54	1,64	0,13
lbe nach 6stündigem lniren	10,987	nicht	best.	0,016	0,08	nicht	best.	—
lbe nach 8stündigem iniren	11,060							
lbe nach 10stündigem iniren	11,090							
lbe nach 12stündigem lniren	11,147							
lbe nach 14stündigem iniren	11,162	97,56	0,44	0,03	0,03	0,74	0,56	—
lbe nach 16stündigem iniren	11,241							
lbe nach 18stündigem iniren	11,303							
lbe nach 19stündigem iniren (Weichblei)	11,340	98,68	0,54	0,03	0,04	0,06	0,05	—
:be, pattinsonirt	11,373	nicht best.	0,095	0,06	—	0,01	0,01	—
sonirtes Weichblei Frischblei	11,365	„	0,14	0,02	—	0,04	0,01	—
›lei, durch Pattinson aus Frischblei er-ꞏn, mit 0,628 p.C. er	11,347	„	0,05	0,03	—	0,08	—	—
sonirtes Probirblei, :rfrei	11,381 corrig. 11,374	nicht best.	0,07	0,06	nichts	nichts	nichts	—
lei	10,403	91,80	0,69	0,12	—	3,98	3,24	—
:blei nach Wegnahme Abzugs	10,879	94,73	0,48	0,11	—	2,02	1,92	—
be nach 20stündigem nelzen	10,947	95,09	0,75	0,12	—	2,18	1,91	—

›roben von gutem Verkaufs-Weichblei gaben

11,370	bei	16,5°	C.	corr.	11,362
11,367	„	15	„	„	11,360
11,373	„	15	„	„	11,366
11,367	„	15	„	„	11,360
11,370	„	15	„	„	11,363

ıe Beispiele zeigen, wie sehr sich das jetzt in Frei-
producirte Weichblei der vollkommenen Reinheit

nähert, wovon auch seine treffliche Anwendbarkeit zu Röhren und Blech den Beweis liefert.

Mehrfach ist die Veränderung des specifischen Gewichts des Bleies durch Pressen, Hämmern oder Walzen desselben Gegenstand der Untersuchung gewesen.

Musschenbroek beobachtete schon, dass das Blei durch Druck an seiner Dichtigkeit abnehme. Brisson sagt, dass das Blei durch Hämmern nicht dichter werde, und dass, wenn er Ein Mal dadurch eine Vermehrung von $\frac{1}{345}$ erhalten habe, er dieses einigen Höhlungen, die zurückgeblieben sein möchten, zuschreibe. Specieller beschäftigte sich Guyton-Morveau (Gilb. Ann. Bd. XXXIV, S. 214.) mit diesem Gegenstande, und findet, dass das Blei durch Zusammenpressen, Hämmern, Drahtziehen und Walzen desshalb scheinbar an Dichtigkeit abnehme, weil es wegen seiner Weichheit leicht ausweicht, und dabei Risse bekommt. Durch vorsichtiges Pressen in einem Ringe, wobei jedes Ausweichen vermieden wurde, beobachtete er jedoch eine Vermehrung des specifischen Gewichtes von 11,358 zu 11,388. Ich untersuchte das specifische Gewicht eines und desselben unter Walzen ausgestreckten Bleistückes und fand dasselbe von dem rohen gegossenen Blocke, von welchem die Probe, um Druck zu vermeiden, nicht abgehauen, sondern abgesägt wurde,

11,372 bei 24,9° C. corr. 11,352;

von dem mehrfach durch die Walzen gegangenen, doch noch wenig gestreckten Stücke

11,376 bei 24,1° C. corr. 11,358;

nach dem Auswalzen bis auf etwa $\frac{1}{2}$ Zoll Dicke, und vor der Theilung zum Behufe dünnern Auswalzens zu Blech

11,372 bei 24,0° C. corr. 11,354;

von dem $\frac{1}{8}$ Zoll dicken Bleche

11,383 bei 24,0° C. corr. 11,365.

Es ist daher nur bei dem letzten Auswalzen zu ziemlich dünnem Bleche eine geringe, jedoch unzweifelhafte Verdichtung eingetreten.

Verhalten zum Kupfer.

Es ist eine von dem Kupfersaigerprocess allgemein bekannte Thatsache, dass sich Kupfer in ansehnlicher Menge mit Blei zusammenschmelzen, aus dieser Legirung aber bei mässiger Hitze das Blei ziemlich vollständig und rein aussaigern lässt. Es hat sich aber weiter herausgestellt, dass die Menge Kupfer, die sich mit dem Blei als Legirung verbindet, vorzugsweise von der Temperatur abhängt, in welcher man beide Metalle mit einander behandelt. Schmilzt man ein kupferhaltiges Blei bei möglichst niedriger Temperatur ein, und zieht den ungeschmolzenen oder halbgeschmolzenen Schaum von der Oberfläche ab, so enthält dieser das meiste Kupfer, wogegen das zurückbleibende Blei verhältnissmässig sehr arm daran ist. Erhöht man aber die Temperatur, ohne den Abzug zu nehmen, so nimmt der Kupfergehalt des Bleies mit der Temperaturerhöhung schnell wieder zu.

Folgende Beispiele mögen diess bestätigen: Ein unraffinirtes Weichblei wurde im Raffinirofen bei langsam steigender Temperatur eingeschmolzen, und nach zwei Stunden wurden bei kaum beginnender Rothglühhitze die auf der Oberfläche schwimmenden Abzüge, sogenannten Schlicker, durch Herunterziehen entfernt. Eine Probe des darunter stehenden Bleies hielt 0,08 p.C. Kupfer, die abgezogenen, völlig metallischen bleireichen Schlicker hielten 5 p.C. Kupfer. Diese letzteren wurden in einem Procellantigel, eingeschmolzen, wozu fast Glühhitze erforderlich war, und nun hielt die an der Oberfläche sich absetzende pulverförmige und theilweise oxydirte Masse 20 p.C., dagegen das darunter stehende Blei 0,4 p.C. Kupfer.

Eine Generalprobe von Schlickern, die man beim Pattinsoniren von Frischblei aus den verschiedenen Kesseln erhalten hatte, hielt 0,974 p.C. Kupfer, dieselben wurden in einem Porcellantiegel bei mässiger Hitze eingeschmolzen und die ungeschmolzenen weggenommenen Abzüge hatten einen Kupfergehalt von 14,84 p. C.

Im Grossen wurde ein Frischblei von 0,60 p.C. Kupfergehalt im Raffinirofen bei mässigem Feuer eingeschmol-

zen, und es wurden die an der Oberfläche schwimmenden Schlicker abgezogen. Das Blei hielt nun 0,08 p.C., aber nach 1½ stündigem Raffiniren bei höherem Hitzgrade 0,127 p.C. Kupfer, ein zwar geringer Unterschied, der aber wohl nicht auf Schuld der Analyse beruhen dürfte, weil diese Zunahme des Kupfergehaltes durch längeres Behandeln bei stärkerem Feuer sich wiederholt gezeigt hat, und in einer Wiederaufnahme des Kupfers von dem Blei bei stärkerer Hitze aus den im Grossen nicht ganz vollständig zu beseitigenden Abzügen seine Erklärung finden dürfte. Die abgezogenen Schlicker hielten, so weit es sich bei ihrer Ungleichartigkeit ermitteln liess, 5 p.C. Kupfer. Sie wurden bei mässiger Hitze ausgesaigert, wodurch man ein Blei mit weniger als 0,1 p.C., und Abzüge mit ungefähr 9 p.C. Kupfergehalt erhielt.

Ebenso geht das Kupfer beim Pattinsoniren grösstentheils in die abgezogenen Schlicker, und die aus dem Einsatzkessel sind am reichsten daran, wogegen sowohl die Krystalle um so mehr, je ärmer, als auch die Mutterlaugen um so mehr, je reicher sie werden, an Kupfer ärmer erscheinen. Dieses stimmt nicht mit dem überein, was Baker (Dingler's polyt. Journ. Bd. 142, p. 281 und Berg- und Hüttenm. Zeit. 1857. p. 26) über das Verhalten des Kupfers beim Pattinsoniren sagt, wohl aber mit dem was Streng (Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1859. p. 14, 60, 67) gefunden hat.

Verhalten zum Eisen.

Das Blei nimmt, wenn es nicht sehr unrein ist, unter allen Umständen nur eine sehr geringe Menge Eisen auf. Dasselbe scheidet sich ohne Zweifel beim Einschmelzen bald an der Oberfläche oxydirt aus, wird aber aus den mit dem Blei in Berührung kommenden eisernen Gezähen, Pfannnen, Kesseln wieder aufgenommen, so dass nach längerem Flüssighalten die Abzüge mehr Eisen enthalten, als ursprünglich in dem Blei enthalten war.

In den reinern Bleisorten wurden gewöhnlich 0,02 bis 0,04 p.C. Eisen gefunden, die grösste Menge war 0,07 p.C.

Verhalten zum Zink.

Das Blei verbindet sich bekanntlich in geringer Menge mit Zink, und beide Metalle trennen sich, wenn sie zusammengeschmolzen verden, ziemlich vollständig, was bei der Entsilberungsmethode von Parkes benutzt wird.

Indessen kann doch das Blei eine weit grössere Menge von Zink als z. B. von Eisen aufnehmen.

Es wurde unter einer Bedeckung von Kohlenstaub 0,551 Zink und 12,171 Blei eingeschmolzen und untereinander gerührt. Es trennte sich nach dem Erkalten eine Zinklage von dem Blei ab, und dieses enthielt 1,3 p.C. Zink.

Herr Oberhüttenamtsassessor Richter untersuchte ein Blei, das sich beim Einschmelzen einer grössern Menge von Zink aus diesem am Boden abgesondert hatte, und fand darin 1,5 p.C. Zink, was demnach der grösste Zinkgehalt sein dürfte, den ein Blei aufnehmen kann.

Dass das Zink höchstens 2,5 p.C. Blei aufzunehmen fähig ist, hat Karsten in seiner classischen Abhandlung über die Verunreinigungen des Zinks gezeigt.

In verschiedenen Sorten Freiberger Bleies wurden, trotz der Häufigkeit des Zinkes in den hiesigen Erzen, nur Spuren von Zink aufgefunden, niemals so grosse Mengen, wie in den in Kerl's Hüttenkunde, Bd. 1, p. 218 unter 8 bis 10 aufgeführten Analysen angegeben sind. Dieses sind aber auch, wie der beträchtliche Silbergehalt beweist, keine Frisch-, sondern Werk-Bleie, welche letztere in neuerer Zeit nicht Gegenstand der Untersuchungen gewesen sind.

XLVI.

Ueber die Auffindung des Kupfers im Mehl etc.

Von

F. Donny.

(Compt. rend. 1858. t. XLVII. (No. 14.) p. 562.)

Seit mehreren Jahren wird besonders in Belgien das Brot mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt und es ist dieser Betrug hauptsächlich desswegen schwierig zu entdecken, weil die durch die Analyse organischer Substanzen leicht nachzuweisende Gegenwart von Kupfer noch nicht auf den Ursprung dieses Metalls schliessen lässt; abgesehen natürlich von den Fällen, wo Kupfervitriol in grosser Menge zugesetzt ist, wie diess besonders früher geschah.

Es sind vor Allem zwei Fälle, welche die Aufsuchung des Kupfers erschweren, wenn es dem Brote in geringer Menge zugesetzt ist. Es ist bis jetzt nicht möglich aus dem Brote alles zugefügte Kupfer auszuziehen, ohne zugleich das Kupfer mit wegzunehmen, welches in fast allen natürlichen organischen Substanzen wie Mehlarten etc. enthalten ist. Wenigstens glaube ich trotz der Angaben von Sarzeau, Vandevyvere, d'Hauw, Orfila u. A. nicht, dass ein in dieser Hinsicht geeignetes Mittel existirt. Dann sind auch die jetzigen Methoden noch nicht so gut, um ohne Verlust kleine Mengen des Kupfers in Brot oder in Mehlarten bestimmen zu können.

Mit Hülfe meiner Methode ist es möglich das Kupfer in einigen Grammen der Substanz genau zu bestimmen. Man bringt das Mehl oder das in kleine Stücken zerschnittene Brot mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure zusammen, lässt ein paar Stunden stehen und erhitzt dann, bis trockene Kohle zurückbleibt. Die Kohle wird in einem Porcellanschälchen eingeäschert, welches in einer Muffel erhitzt wird, die Asche zerrieben,

mit Salpetersäure zur Syrupsdicke abgedampft und mit kochendem Wasser ausgezogen. Sollte hierbei noch etwas Kohle zurückbleiben, die Kupfer zurückhält, so glüht man den Rückstand ein zweites Mal und behandelt ihn wie vorhin. Die vereinigten wässrigen Auszüge werden zur Trockne verdampft und der Rückstand in der Wärme mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Die mit etwas Wasser verdünnte saure Flüssigkeit wird in einer Platinschale durch den elektrischen Strom zersetzt.

Der Strom wird hervorgebracht, indem man ein Zinkblech an der äusseren Seite der Schale befestigt, während das andere Ende des Blechs in schwach angesäuertes Wasser taucht, das in einer porösen Zelle sich befindet, die in der zu analysirenden Flüssigkeit steht; statt der Zelle kann man auch eine mit Blase einseitig geschlossene Röhre anwenden. Nach dem Zusammenstellen des Apparats entwickeln sich sogleich Blasen von Wasserstoffgas an der innern Wand des Platintiegels; ist der Versuch 1½ Stunde im Gang erhalten worden, so nimmt man den Apparat auseinander, decantirt die Flüssigkeit im Tiegel, wäscht die den Boden bekleidende Kupferschicht rasch mit destillirtem Wasser und bestimmt die Gewichtszunahme der Schale, sie giebt die Menge des Kupfers an, welche in der analysirten Substanz enthalten war.

Bei sehr geringen Mengen von Kupfer ist es jedoch besser, statt das Gewicht des Kupfers direct zu bestimmen, dasselbe im Tiegel durch einige Tropfen warmer Salpetersäure aufzulösen, zu trocknen, abzudampfen (wobei man zu starkes Erwärmen zu vermeiden hat, weil dadurch leicht unlösliches oder schwer lösliches basisches Nitrat entstehen kann) und den Rückstand, je nach der Menge des Metalls, in 1—8 C.C. Wasser aufzulösen. Darauf setzt man ½ Tropfen Kaliumeisencyanürlösung zu, wodurch die Flüssigkeit rothbraun wird. In einigen Fällen, bei grösserem Kupfergehalt, entsteht dadurch ein geringer Niederschlag, der durch Zusatz eines zweiten Tropfen von Kaliumeisencyanür sogleich verschwindet. Man bestimmt nun den Gehalt der Kupferlösung durch Vergleichung ihrer Farbe mit der

einer titrirten und gleichfalls mit Blutlaugensalz versetzten Kupferlösung.

Die Färbung ist so deutlich sichtbar, dass man dadurch selbst eine für das Auge in der Schale unsichtbare Menge Kupfer, welche nicht $\frac{1}{40}$ Milligrm. wiegt, nachweisen kann.

Mit Hülfe dieser Methode wurde das Kupfer in Mehl und in Brot bestimmt und folgende Resultate erhalten:

In verschiedenen Mehlsorten.

No.		Analysirte Menge in Grm.	Gefundenes schwefelsaures Kupferoxyd in Grm.	Grm. metallisches Kupfer im Kilogrm.
1.	Weizenmehl 1. Qualität	15	0,0001	0,00165
2.	„ 1. oder 2. Qual.	15	0,000066	0,00111
3.	„ 2. Qual.	15	0,000125	0,00208
4.	„ 2. „	150	0,0010	0,00165
5.	„ 2. oder 3. Qual.	30	0,00033	0,0028
6.	„ 3. Qual.	30	0,000214	0,0018
7.	Weizenmehl, Roggenmehl enthaltend, 3. Qual.	15	0,00005	0,0008
8.	Roggenmehl 2. Qual.	30	0,00038	0,00318
9.	„ 2. „	30	0,0004	0,0033
10.	Weizenmehl (*Cubanca*)	15	0,0001	0,00165
11.	Kleienmehl „	13	0,000125	0,0024
12.	„	30	0,0005	0,0041
13.	„ noch schlechter	30	0,000414	0,80345
14.	„	150	0,0035	0,0058

In mit Kupfervitriol verfälschtem Brote aus Weizenmehl.

1.	Weisses Brot 1. Qual.	50	0,00307	0,0153
2.	„ „	50	0,00225	0,0112
3.	„ „	15	0,000425	0,007
4.	Hausbrod 3. Qual.	15	0,00105	0,015
5.	Brot 4. Qual.	15	0,00085	0,0141
6.	„ 4. „	15	0,00125	0,0208

XLVII.
Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorids auf die Aepfelsäure.

Von

Perkin und **Duppa**.

(Compt. rend. 1859. t. XLVIII. (No. 17.) p. 852.)

Wir haben gezeigt, dass bei Einwirkung des Broms auf Essigsäure aus dieser durch Austauschung von 1 und 2 Aeq. H gegen Br zwei neue Säuren, die Monobromessigsäure und die Bibromessigsäure*), entstehen, so wie dass aus letzteren durch Behandlung mit Silberoxydhydrat oder Kalihydrat zwei andere neue Säuren die Glykolsäure, $C_4H_4O_6$, und die Glyoxylsäure, $C_4H_4O_8$, gebildet werden können**). Diese Säuren unterscheiden sich von der Essigsäure nur durch einen Mehrgehalt von 2 und 4 Aeq. Sauerstoff und scheinen wie die Essigsäure einbasisch zu sein.

Das Verhältniss dieser beiden Säuren zur Essigsäure ist dasselbe wie das der Aepfelsäure und Weinsäure zur gleichfalls zweibasischen Bernsteinsäure. Wir haben folgende zwei Reihen:

Essigsäure	$C_4H_4O_4$	Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$
Glykolsäure	$C_4H_4O_6$	Aepfelsäure	$C_8H_6O_{10}$
Glyoxylsäure	$C_4H_4O_8$	Weinsäure	$C_8H_6O_{12}$.

Es war daher zu vermuthen, dass man durch Reaction von Silberoxyd- oder Kalihydrat auf die Monobrom- und die Bibrombernsteinsäure die Aepfelsäure und die Weinsäure erhalten könne:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_3BrO_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Monobrombernsteinsäure.}} + \left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_3O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Aepfelsäure.}} + AgBr.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_2Br_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Bibrombernsteinsäure.}} + 2\left\{\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8}_{\text{Weinsäure.}} + 2AgBr.$$

*) Dies. Journ. LXXII, 337 u. LXXVIII, 358.

**) Dies. Journ. LXXVIII, 116.

Wir beschäftigen uns gegenwärtig damit, die chlorirten und bromirten Derivate der Bernsteinsäure darzustellen, um diese Versuche auszuführen.

Würtz hat neuerlich gezeigt (s. dies. Journ. LXXIV, 481), dass bei Destillation der Milchsäure mit Phosphorchlorid das Chlorür des Chlorpropionyls, $C_6H_4O_2Cl_2$, entsteht, welches durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Chlorpropionsäure umgewandelt wird; letztere Säure kann endlich durch Wasserstoff im Entstehungsmomente in Propionsäure umgewandelt werden.

Wir haben ähnliche Versuche mit der Glykolsäure gemacht und uns überzeugt, dass das Phosphorchlorid auf dieselbe wie auf die ihr homologe Milchsäure wirkt, indem das Chlorür des Chloracetyls entsteht, welches in Berührung mit Wasser in Chloressigsäure und endlich durch Wasserstoff im Entstehungsmomente in gewöhnliche Essigsäure umgewandelt wird.

Diese Resultate führten uns zur Annahme, es möchten zwischen der Aepfelsäure und der Bernsteinsäure vielleicht dieselben Beziehungen existiren, wie sie zwischen der Milchsäure und der Propionsäure so wie zwischen der Glykolsäure und der Essigsäure beobachtet worden sind. Es müsste dann durch Behandlung der Aepfelsäure mit Phosphorchlorid das Chlorür des Chlorsuccinyls, $C_8(H_3Cl)O_4Cl_2$ entstehen.

Der Versuch lieferte uns folgende Resultate:

Ein Theil äpfelsaurer Kalk wurde mit 4 Th. Phosphorchlorid innig gemischt und in einer Glasretorte erhitzt, die Reaction begann nach einigen Augenblicken und war gleichmässig, bis keine Flüssigkeit mehr destillirte. Diese wurde aufs Neue destillirt, wobei die ersten Portionen bei 110° übergingen, dann stieg die Temperatur schnell auf 160°; wir liessen nun bis 120° erkalten und einen raschen Strom trockner Luft durch die Retorte gehen, um alles Phosphoroxychlorür zu entfernen. Als nun die Destillation fortgesetzt wurde, erhielten wir eine farblose und sehr bewegliche Flüssigkeit, von nicht constantem Siedepunkt, die sich während ihrer Bildung unter Entweichen von Chlorwasserstoff zersetzte.

Die auf solche Weise erhaltene Substanz ist eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, in welchem sie als Oel niedersinkt und davon zersetzt wird. Sie reagirt lebhaft auf Alkohol und giebt damit eine ätherische Verbindung; mit Ammoniak giebt sie eine weisse, unlösliche Substanz. Wir konnten dieses Product bis jetzt jedoch nicht von genügender Reinheit erhalten und mussten uns daher darauf beschränken, nur seine Zersetzungsproducte zu analysiren.

Während einiger Tage der feuchten Luft ausgesetzt verwandelt sich dieses ölige Chlorür in eine weisse feste Masse. Dieselbe Umwandlung, jedoch augenblicklich, erleidet es durch Behandlung mit Wasser. Durch Waschen des Products mit kaltem Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Substanz rein. Die Analyse gab:

1) 0,3715 Grm. gaben 0,1233 Grm. Wasser und 0,5597 Grm. Kohlensäure.

2) 0,420 Grm. gaben 0,1365 Grm. Wasser und 0,6372 Grm. Kohlensäure.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_8H_4O_8$.

			Mittel d. Analysen.
Kohlenstoff	8 = 48	41,3	41,13
Wasserstoff	4 = 4	3,4	3,60
Sauerstoff	8 = 64	55,3	55,37
	116	100,0	100,00

Diese Säure ist also Fumarsäure und nicht Aepfelsäure, denn sie ist schwer löslich in Wasser. Der Aether, erhalten durch Einwirkung des Chlorürs auf Alkohol, wandelt sich während mehrstündiger Berührung mit Ammoniak vollständig in ein weisses und fast unlösliches Pulver um, das mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen nach dem Trocknen bei der Analyse gab:

Kohlenstoff	42,7
Wasserstoff	5,5

Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung des Fumaramids überein.

Es folgt hieraus also, dass sich beim Erhitzen von Aepfelsäure mit Phosphorchlorid Phosphoroxychlorür und Fumarylchlorür nach folgenden Gleichungen bilden:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_3O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + PCl_3O_2 + 2HCl,$$

Aepfelsäure. Fumarsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2PCl_5 = C_8H_2O_4Cl_2 + 2PCl_3O_2 + 2HCl.$$

Fumarsäure. Fumarylchlorür.

Die Fumarsäure, das Fumarylchlorür und das Fumaramid zeigen eine sehr grosse Aehnlichkeit mit der Bernsteinsäure, dem Succinylchlorür und dem Succinamid, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Fumarsäure	$C_8H_4O_8$	Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$
Fumarylchlorür	$C_8H_2O_4Cl_2$	Succinylchlorür	$C_8H_4O_4Cl_2$
Fumaramid	$C_8H_6O_4N_2$	Succinamid	$C_8H_8O_4N_2$.

Die einzige Verschiedenheit besteht darin, dass die Derivate des Fumaryls 2 Aeq. Wasserstoff weniger enthalten als die des Succinyls. Endlich glauben wir, dass die Fumarsäure als ein Glied einer Reihe von Säuren betrachtet werden kann, welche parallel derjenigen ist, zu welcher die Oxalsäure und die Bernsteinsäure gehören.

Gegenwärtig beschäftigen wir uns mit der Wirkung des Phosphorchlorids auf die Weinsäure.

XLVIII.

Ueber die Wirkung verschiedener Aether auf das Aethernatron und über die Aethylkohlensäure.

Von

Fr. Beilstein.

(Compt. rend. 1859. t. XLVIII. (No. 20.) p. 960.)

Es ist nach Williamson bekannt, dass Chlor- oder Jodäthyl bei Gegenwart von Aethernatron zersetzt wird unter Bildung von Chlor- oder Jodnatrium und gewöhn-

lichem Aether. Als ich statt des Chloräthyls Aether organischer Säuren, wie den Essigäther, auf Aethernatron wirken liess, zeigte sich wohl eine Reaction, es entstand aber keine Spur gewöhnlicher Aether.

Wenn man zu einer Lösung von Aethernatron Essigsäure zufügt, so bildet sich augenblicklich oder wenigstens sehr bald ein gelatinöser Niederschlag, weiss, gewöhnlich aber etwas gelblich gefärbt. Die Flüssigkeit läuft nur anfangs durch das Filter, wesshalb man den Niederschlag zwischen Papier trocknen muss. Man erhält alsdann einen krystallinischen Körper von der Zusammensetzung des essigsauren Natrons, er enthält 28,16 p.C. Natrium (berechnet 28,05). Diese Versuche gaben auch bei mehrmaliger Wiederholung dasselbe Resultat; die Menge des Natriums schwankte zwischen 27,85 und 28,17 p.C.

In der Meinung, dass auch eine flüssige Verbindung bei diesem Processe sich gebildet habe, analysirte ich die filtrirte Flüssigkeit und fand, dass sie die Zusammensetzung eines Gemisches von Essigäther und Alkohol hat.

	Gefunden.	Alkohol.	Essigäther.
C	54,1	52,17	54,55
H	10,6	13,04	9,09

Ich glaube demnach, dass bei dieser Reaction ein einfaches Zusammentreten von 2 Molekülen Essigäther mit 2 Molekülen Aethernatron stattfindet, um so mehr als ich keine Gasentwickelung und keine secundäre Reaction beobachtet habe. Die Verbindung, welche sich auf solche Weise bildet, ist sehr unbeständig, zieht stark Wasser an und zersetzt sich in Alkohol und essigsaures Natron.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2+\left.\begin{matrix}C_4H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2=\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2+2C_4H_6O_2.$$

In der Hoffnung, die Verbindung im reinen Zustande zu erhalten, stellte ich sie in einer verschlossenen Flasche dar, durch deren Kork zwei über der Flüssigkeit mündende Röhren gingen, durch welche, während die Flasche im Wasserbade zur Vertreibung des überschüssigen Alkohols und Essigäthers erwärmt wurde, ein Strom trockner Luft ging. Bei dieser Temperatur schmolz die Substanz, beim Erkalten wurde sie fest, ihre Farbe war nun braun.

Sie enthielt 24,5 p.C. Natrium, während die reine Verbindung nur 14,74 p.C. enthalten würde.

Setzt man zu derselben Wasser, so erhitzt sich die Flüssigkeit und man kann nun eine grosse Menge Alkohol abdestilliren; der Rückstand reagirt sehr deutlich alkalisch.

Aehnliche Resultate gab der Benzoësäureäther. Wenn man diesen zu einer Lösung von Aethernatron setzt, so verwandelt sich die ganze Flüssigkeit nach einigen Augenblicken in eine gelbe Masse, die zwischen Papier abgepresst 15,88 bis 16,74 p.C. Natrium enthielt; benzoësaures Natron enthält 15,97 p.C. Na.

Oxalsäureäther giebt mit Aethernatron nach einigen Augenblicken einen gelben gelatinösen Niederschlag, wahrscheinlich eine Verbindung der zwei Körper, die aber durchaus nicht isolirt werden konnte.

Bei Wiederholung der Versuche mit Salpetersäureäther zeigte sich kein Niederschlag; beim Erhitzen der beiden Körper in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade bräunte sich die Flüssigkeit und nach ein bis zwei Stunden war ein Niederschlag gebildet. Beim Oeffnen der Röhre kann man leicht die Gegenwart von gewöhnlichem Aether erkennen, der Niederschlag ist salpetersaures Natron. Er enthielt 26,75 p.C. Natrium (ber. 27,06 p.C.).

Aus diesen Versuchen folgt also, dass nur die unorganischen Aether, wie Chloräthyl, Jodäthyl und Salpetersäureäther sich mit Aethernatron in gewöhnlichen Aether und das Natronsalz zersetzen, dass aber die organischen Aether mit dem Aethernatron sehr unbeständige Verbindungen bilden, die durch die Wärme nicht in gewöhnlichen Aether und das Natronsalz zersetzt werden. Ich konnte wenigstens keine Spur Aether bemerken, wahrscheinlich weil bei der Temperatur, in welcher diese Zerlegung stattfinden würde, die Verbindung bereits zerstört ist.

In der Absicht Milchsäure zu erhalten studirte ich die Wirkung der Kohlensäure auf das Aethernatron, erhielt aber nur eine damit isomere Säure, die Aethylkohlensäure. Wenn man in eine Aethernatronlösung einen Strom trockner Kohlensäure einleitet, so setzt sich augenblicklich ein

weisser Niederschlag von äthylkohlensaurem Natron ab. Dieses enthält 20,79 p.C. Natrium (berechnet 20,54 p.C.). Man hat daher

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + 2CO_2 = \left\{\begin{matrix}2CO_2\\C_4H_5, Na\end{matrix}\right\}O_2.$$

Das äthylkohlensaure Kali haben bekanntlich Dumas und Peligot (s. dies. Journ. XIII, 369) durch Einwirkung der Kohlensäure auf eine Lösung von Kali in absolutem Alkohol erhalten. Die gleichzeitige Entstehung von kohlensaurem und doppeltkohlensaurem Kali macht aber nach diesem Verfahren ein wiederholtes Reinigen des Products nöthig, während nach meinem Verfahren das Natronsalz sehr leicht und rasch dargestellt werden kann.

XLIX.

Neue Untersuchungen über die Milchsäure.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. 1859. t. XLVIII. (No. 24.) p. 1092.)

Da man die Milchsäure durch langsame Oxydation des Propylglykols erhalten kann, so vermuthete ich, dass zwischen diesen zwei Körpern dieselben Beziehungen wie zwischen der Essigsäure und dem Alkohole existiren, und die Milchsäure als eine zweibasische Säure von der Formel

$$\left.\begin{matrix}\text{C}_3H_4\text{O}\\H_2\end{matrix}\right\}\text{O}_2\ ^{*)}$$

betrachtet werden müsse. Und in der That gelang es mir

---

*) C = 12; H = 1; O = 16. Ich gebrauche die Zeichen C und O für Kohlenstoff und Sauerstoff, 1) um dadurch die polyatomische Natur dieser Körper zu bezeichnen und 2) um die Uebertragung dieser Bezeichnung in die gewöhnliche zu erleichtern; man braucht zu dem Zwecke nur die Coëfficienten der durchstrichenen Zeichen mit 2 zu multipliciren.

den *zweibasischen Milchsäureäther*, $\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$ darzustellen, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff der Milchsäure durch 2 Aeq. Aethyl ersetzt sind.

Um diesen Aether zu erhalten, lässt man auf Aethernatron den Chlormilchsäureäther reagiren, eine Verbindung, welche ich durch Behandlung des Lactylchlorürs mit Alkohol erhielt, und dessen Identität mit dem Chlorpropionsäureäther von Ulrich nachgewiesen worden ist.

Die Reaction geht auf folgende Weise vor sich:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O \atop Cl}_{\text{Chlormilchsäureäther.}} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Milchsäureäther.}} + ClNa.$$

Sie zeigt die innigen Beziehungen zwischen dem Chlormilchsäureäther und dem Milchsäureäther, folglich der Milchsäure selbst.

Der *Milchsäureäther* ist im reinen Zustande eine durchsichtige, bewegliche und angenehm riechende Flüssigkeit; er siedet bei 156,5° unter 0,757 M. Druck und hat bei 0° ein spec. Gew. = 0,9203. Seine Dampfdichte wurde constant zu 5,052 gefunden, und berechnet sich auf 2 Vol. Dampf bezogen zu 5,054*).

Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden.			Berechnet.	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	57,86	57,17	57,17	C_7	57,53
Wasserstoff	9,67	9,60	9,85	H_{14}	9,59
Sauerstoff	—	—	—	O_3	32,88
					100,00

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_7H_{14}O_3 = \left.\begin{matrix}C_3H_4O\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2,$$

welche durch die Dampfdichte der Verbindung bestätigt wird.

Der Aether ist unlöslich in Wasser und bildet auf der Oberfläche desselben eine ölige Schicht. Wenn man eine alkoholische Lösung desselben mit Ammoniak sättigt und die Flüssigkeit mehrere Tage hindurch im Wasserbade erhitzt, so bildet sich ein Amid, das in schön glänzenden

*) H_2O = 18 = 2 Vol.

lättern krystallisirt, schmelzbar und löslich in Wasser und lkohol ist. Die Analyse zeigte, dass diese Krystalle actamethan oder Lactaminsäureäther sind:

$$C_5H_{11}NO_2 = \left.\begin{matrix}(C_3H_4O)''H_2N\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O,$$

. i. eine Verbindung, welche ebenso der Milchsäure, $\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$, entspricht, wie das Oxamethan oder der Oxaninsäureäther, $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''H_2N\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ (nach Balard) der Oxalsäure, $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$. Ich komme auf dieses Amid in einer andern Abhandlung zurück.

Man kannte zwar schon*) milchsaure Salze von der Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\ M_2\end{matrix}\right\}O_2$, in welchen 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Metall ersetzt sind, es ist aber auch bekannt, dass sich das zweite Atom des basischen Wasserstoffs der Milchsäure nur schwer gegen ein Atom Metall austauscht, wie man diess auch bei der zweibasischen Salicylsäure beobachtet hat. Ich glaubte desshalb, dass es möglich sei, dieses zweite Atom basischen Wasserstoff durch ein Säureradical zu ersetzen. Dem ist auch so. Als ich eine Lösung von Chlormilchsäureäther auf eine alkoholische Lösung von buttersaurem Kali reagiren liess, erhielt ich eine ätherische Flüssigkeit, welche ich als den Milchbuttersäureäther, $\left\{\begin{matrix}(C_3H_4O)''\\ (C_4H_7O)'\\ H\end{matrix}\right\}O_2$, betrachte, der aus der Milchsäure entsteht, indem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Butyryl ersetzt wird.

Der Milchbuttersäureäther entsteht nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_3H_4O)''\\ (C_2H_5)'\end{matrix}\right\}O \atop Cl}_{\text{Chlormilchsäure-äther.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4H_7O)''\\ K\end{matrix}\right\}O}_{\text{Buttersaures Kali.}} = ClK + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_3H_5O)''\\ (C_4H_7O)'\\ (C_2H_5)'\end{matrix}\right\}O_2.}_{\text{Milchbuttersäure-äther.}}$$

*) Nach Engelhardt, Madrell und Brünning.

Dieser Aether ist eine ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, ähnlich wie Buttersäure riechend; 1,024 spec. Gew. bei 0°; 208° Siedepunkt; Dampfdichte gefunden 6,731; auf 2 Vol. berechnet 6,509. Die Analyse gab:

	Gefunden.			Berechnet.	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	56,89	57,93	57,01	C	57,44
Wasserstoff	8,52	8,41	8,76	H	8,51
Sauerstoff	—	—	—	O	34,05
					100,00

Die Milchbuttersäure ist als das Analogon der Benzoglykol- oder der Benzomilchsäure Strecker's und Socoloff's anzusehen.

L.

Ueber die Wirkung des Jodäthyls auf die essigsauren, ameisensauren und oxalsauren Salze.

Das Jodäthyl bildet bekanntlich in vielen Fällen bei höherem Druck mit Salzen organischer Säuren zusammengesetzte Aether. Schlagdenhauffen (*Compt. rend.* 1859. *t. XLVIII.* (*No.* 12.) *p.* 576) versuchte desshalb, ob das Jodäthyl nicht auch zur Darstellung des Essig-, Ameisen- und Oxalsäureäthers benutzt werden könne. Er fand dabei, dass die beiden ersten ohne Schwierigkeit entstehen, dass sich aber der Oxalsäureäther unter diesen Umständen nicht bildet.

Bei zweistündigem Erhitzen auf 200° von 4,3 Grm. geschmolzenem und gepulverten essigsaurem Natron mit 6,1 Grm. Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre war alles Salz verschwunden. Aus der geöffneten Röhre entwickelte sich kein Gas. Der neutrale flüssige Inhalt der Röhre gab beim Destilliren Essigsäureäther. Der Rückstand in der Retorte gab beim Concentriren eine reichliche Ausscheidung von Jodkalium.

Essigsaurer Baryt gab unter denselben Umständen Essigäther und Jodbaryum. Ebenso verhalten sich essigsaures Bleioxyd, Quecksilber- und Silberoxyd, es entstanden Essigäther und die Jodüre der entsprechenden Metalle. In allen diesen Fällen ging die Doppelzersetzung ohne Bildung von Jodwasserstoffsäure vor sich, da die Versuche mit den wasserfreien Salzen gemacht wurden.

Die ameisensauren Salze der Alkalien und Schwermetalle werden nicht so leicht wie die essigsauren vom Jodäthyl angegriffen, selbst wenn man mehrere Stunden auf 200° erhitzt. Ihre Zersetzung wird aber durch Zusatz einer gewissen Menge von Alkohol erleichtert; unter diesen Umständen werden die ameisensauren Salze von Natron, Baryt und Bleioxyd zersetzt, letzteres bildet sich trotz seiner Unlöslichkeit in glänzende Blättchen von Jodblei um. Im Allgemeinen scheiden sich die den Salzen entsprechenden Jodüre in krystallinischer Form an den innern Röhrenwänden ab und die destillirte Flüssigkeit gab nach dem Zersetzen mit Kali die charakteristischen Reactionen der Ameisensäure.

Nach diesen Versuchen liess sich erwarten, dass durch Einwirkung von Jodäthyl auf die oxalsauren Salze der Alkalien oder Schwermetalle Oxalsäureäther entstehen müsse. Bei zweistündigem Erhitzen auf 180° einer Mischung von trocknem oxalsauren Kali oder Ammoniak mit Jodäthyl zeigte sich aber nicht die geringste Reaction; Zusatz von Alkohol begünstigte die Reaction, denn nach nunmehrigem Erhitzen auf 300° lösten sich die erwähnten Salze. Man konnte annehmen, dass die Doppelzersetzung nun vor sich gegangen sei. Als die Röhre geöffnet wurde zersprang sie unter heftiger Detonation. Im Wasser, womit die Glasscherben gewaschen wurden, konnte durch ein Bleisalz die Gegenwart von Ameisensäure nachgewiesen werden, ob aber Oxalsäureäther entstanden war, konnte nicht untersucht werden, weil der ganze flüssige Inhalt der Röhre bei der Explosion verloren ging; es scheint jedoch nach wiederholten Versuchen, dass seine Bildung unter diesen Umständen nicht möglich ist; denn die freiwerdende und wasserfreie Oxalsäure kann sich nicht mit dem gleich-

falls freigewordenen Aethyloxyd verbinden, weil die erforderliche hohe Temperatur ein Zerfallen in Kohlenoxyd und Kohlensäure verursacht, welche beide Gase die Ursache der Explosion beim Oeffnen der Röhre zu sein scheinen.

Bei Einwirkung des Chlorschwefels auf die essigsauren Salze entsteht nach Schlagdenhauffen (*Compt. rend.* 1859. *t. XLVIII.* (*No.* 16.) *p.* 802) als Hauptproduct wasserfreie Essigsäure.

LI.
Ueber das Dioxymethylen.

Ein inniges Gemenge von 1 Aeq. oxalsaurem Silberoxyd und 1 Aeq. Jodmethylen, $C_2H_2J_2$, reagirt nach A. Butlerow (*Compt. rend.* 1859. *t. XLIX.* (*No.* 3.) *p.* 137) schon bei gelinder Erwärmung energisch und fast mit Explosion, indem sich braune Dämpfe bilden. Man mässigt diese Reaction, indem man zum Gemische gestossenes Glas zusetzt, oder besser noch, indem man es unter eine Schicht rectificirter Naphtha bringt. Bei gelinder Wärme tritt alsdann eine langsame und regelmässige Zersetzung ein; es entwickeln sich reichlich Gase und es entsteht eine neue feste und flüchtige Verbindung, welche sublimirt oder von den Dämpfen fortgeführt in der erkalteten Vorlage in Form einer dünnen, weissen und stark an den Gefässwänden adhärirenden Schicht sich verdichtet. Gegen das Ende des Versuchs sublimirt Oxalsäure. Das entwickelte Gasgemenge besteht aus Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Der Verf. nennt diese Verbindung *Dioxymethylen.* Ihre Zusammensetzung ist durch die Formel ausgedrückt $C_4H_4O_4$, welche durch die Bestimmung der Dampfdichte bestätigt wurden. Man sieht, dass das Dioxymethylen isomer mit der Essigsäure ist. Sie enthält zwei Mal die Elemente des Methylenoxyd, $C_2H_2O_2$, das dem Jodür, $C_2H_2J_2$, entspricht. Man könnte es als den Aether des Methylglykols ansehen, wenn die Untersuchungen von Würtz nicht ge-

zeigt hätten, dass die Aether zweibasischer Alkohole dieselbe Anzahl Kohlenstoffäquivalente enthalten wie die Alkohole selbst. Andererseits ist es nicht unmöglich, dass das erste Glied der Reihe in dieser Hinsicht eine Ausnahme macht.

Das Dioxymethylen entsteht durch folgende Reaction:

$$\underbrace{2\left\{\begin{matrix}C_4O_4\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Oxalsaures Silberoxyd.}} + \underbrace{2C_2H_2J_2}_{\text{Methylenjodür.}} = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Dioxymethylen.}} + 4AgJ + 2C_2O_4 + 2C_2O_2.$$

Man sieht in dieser Reaction, in welcher sich oxalsaures Methylglykol (oxalsaures Methylenoxyd) bilden sollte, die Elemente der Oxalsäure sich einfach von dem Methylenoxyd trennen und dieses sein Molekül verdoppeln. Das oxalsaure Silberoxyd verhält sich hier wie das Silberoxyd selbst, was dadurch bewiesen wurde, dass auch eine gewisse Menge Dioxymethylen entstand, als man unter einer Schicht von Naphtha Silberoxyd auf Jodmethylen wirken liess.

Das Dioxymethylen besitzt bei gewöhnlicher Temperatur nur einen schwachen Geruch, wenn man es aber erhitzt, so wird dieser sehr stark reizend und charakteristisch. Es ist ohne Geschmack, reagirt neutral und kann sublimirt werden, ohne zu schmelzen. Es verflüchtigt sich schon unter 100°, die Verdampfung geht aber langsam vor sich und wird erst über 150° lebhaft. Gegen 152° schmilzt es und kommt bald ins Sieden.

Das Dioxymethylen löst sich nicht rasch in Wasser, Alkohol oder Aether, selbst nicht beim Kochen. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser von 100° wird es aber vollständig gelöst. Die Lösung hinterlässt in der Leere verdampft einen festen weissen Rückstand, welcher zum grossen Theil aus unveränderter Substanz zu bestehen scheint.

Unter dem Einflusse des rothen Phosphorjodürs kann man aus dem Dioxymethylen das Jodmethylen regeneriren. Es reducirt die Oxyde des Silbers und Quecksilbers; von Salpetersäure oder einem Gemisch von saurem chromsauren Kali oder Schwefelsäure wird es in Kohlensäure

und Wasser umgewandelt und von Ammoniakgas angegriffen unter Bildung einer flüchtigen Substanz, welche in Krystallen sublimirt und allem Anschein nach alkalische Eigenschaften besitzt.

LII.
Einwirkung des Broms auf Essigsäure.

Die frühere kurze Notiz (s. dies. Journ. LXXII, 337) über diesen Gegenstand haben W. H. Perkin und B. F. Duppa durch ausführlichere Mittheilungen vervollständigt (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. XI*, 22).

1) *Bromessigsäure* erhält man am besten, wenn gleiche Aequivalente Brom und krystallisirbare Essigsäure in zugeschmolzenem Rohr nur eben bis 150° C. erhitzt werden. Die langsam erkaltete Mischung ist meist farblos oder schwach bernsteingelb und entwickelt beim Oeffnen des Rohrs Ströme von Bromwasserstoff. Man destillirt sie in geeignetem Apparat (um auch den Bromwasserstoff nicht verloren gehen zu lassen) bis 200° C., worauf der Inhalt der Retorte schön krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse ist ein Gemisch aus Bromessigsäure, Bibromessigsäure und Bromwasserstoffsäure, welche letztere durch einen Kohlensäurestrom bei 130° C. entfernt wird. Darauf sättigt man die rückständigen mit ihrem zehnfachen Volum Wasser vermischten Säuren in der Wasserbadhitze mit kohlensaurem Bleioxyd und filtrirt nach einigen Stunden von dem krystallinischen Bodensatz ab. Das Filtrat enthält das leichter lösliche bibromessigsaure Bleioxyd, der Bodensatz das monobromessigsaure. Man zersetzt letztere durch Schwefelwasserstoff unter Wasser und gewinnt aus dem verdampften Filtrat die Bromessigsäure in Rhomboëdern.

Diese Säure ist ausnehmend deliquescent und äusserst löslich in Alkohol. Sie schmilzt unter 100° und kocht bei

208° C. Mit essigsaurem Kali erhitzt giebt sie Essigsäure, mit Zink essigsaures Zinkoxyd und Bromzink. — Eine eigenthümliche Zersetzung in Kohlenoxyd, Bibromessigsäure und etwas Grubengas erleidet sie beim starken Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren. — Auf die Epidermis wirkt sie heftig ein, indem sie Blasen zieht, selbst im verdünnten Zustande.

Mit den meisten Basen bildet die Bromessigsäure krystallisirbare Salze; wenige davon sind quantitativ untersucht; manche zersetzen sich sehr schnell.

Das *Ammoniaksalz* ist sehr löslich, fast unkrystallisirbar und beim Erhitzen sich zersetzend.

Das *Kalisalz* krystallisirt und ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Das *Natronsalz* löst sich sehr leicht in Wasser, fast nicht in Alkohol.

Das *Barytsalz* krystallisirt in kleinen Sternen mit Wassergehalt und ist mässig in Weingeist löslich.

Das *Kalksalz* ist äusserst leicht in Wasser löslich und schwer krystallisirbar.

Das *Kupfersalz* ist krystallisirt und sehr leicht in Wasser löslich.

Das *Bleisalz*, erhalten wie oben oder durch Zusatz von Bromessigsäure zu einer Bleizuckerlösung und mehrmals umkrystallisirt, bildet schwer in kaltem, ziemlich gut in heissem Wasser lösliche Nadeln, $\dot{P}bC_4H_2BrO_3$, die in 100 Th. bestehen aus:

		Berechnet.
C	10,25	9,93
H	0,92	0,82
Br	33,10	33,12
Pb	42,77	42,88
O	—	13,25

Das *bromessigsaure Silberoxyd*, analog wie das Bleisalz darstellbar, ist ein krystallinisches, sehr unbeständiges Salz, $\dot{A}gC_4H_2BrO_3$, welches in kochendem Wasser in Bromsilber und Glykolsäure ($\dot{A}gC_4H_2BrO_2$ und $2\dot{H} = AgBr$ und $C_4H_4O_6$), trocken erhitzt mit einer Art Explosion sich zersetzt. Im

feuchten Zustande ist es gegen das Licht höchst empfindlich.

Bromessigsaures Methyloxyd erhält man bequem durch Erhitzen von Holzgeist mit der Säure im zugeschmolzenen Rohr bei 100°. Es ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von gewürzharftem Geruch, stark Nase und Augen reizend. Schwerer als Wasser, von 144° C. Siedepunkt, aber bei jedem Kochen sich etwas zerlegend. Von Ammoniak leicht zersetzbar.

Bromessigsaures Aethyloxyd, wie das vorige erhalten und in seinen Eigenschaften durchaus ihm gleichend hat 159° C. Siedepunkt und die Zusammensetzung $C_8H_7BrO_4 = C_4H_5O, C_4H_2BrO_3$.

Bromessigsaures Amyloxyd, $C_{14}H_{13}BrO_4 = C_{10}H_{11}O, C_4H_2BrO_3$, ist eine ölartige Flüssigkeit von angenehmem Geruch in der Kälte, aber Augen und Nase reizend im Dampfzustand; Siedepunkt 207° C. Sonst von denselben Eigenschaften wie die vorher erwähnten Aetherarten.

Ammoniak und *Bromessigsäure*. Erhitzt man Bromessigmit Ammoniak, so entsteht Bromammonium und eine weisse Verbindung von süssem Geschmack und der Zusammensetzung des *Glykokolls*, in 100 Th.:

		Berechnet nach $C_4H_5NO_4$.
C	32,1	32,0
H	6,53	6,6

2) *Bibromessigsäure* bildet sich, wenn das Gemenge von Brom und Essigsäure am Licht erhitzt wird, auch wenn man Bromessigsäure für sich erhitzt. Aber die Ausbeute ist sehr spärlich und die Verf. suchen nach einer ausgiebigeren Methode.

Die Bibromessigsäure kocht bei 240° C., zersetzt sich jedoch dabei stets ein wenig. Bei 15° C. ist sie noch flüssig, ihr spec. Gew. ist sehr hoch. Ihre Salze sind meistens unkrystallisirbar.

Das *Barytsalz* trocknet zu einer gummiartigen deliquescirenden Masse ein. Das *Bleisalz* bildet eine durchsichtige stark lichtbrechende Substanz, die Feuchtigkeit anzieht und dann undurchsichtig wird. Das *Silbersalz* fällt

als krystallinischer Niederschlag bei Zusatz der Säure zu Silbernitrat; es besteht aus $\dot{A}gC_4HBr_2O_3$ und zersetzt sich in siedendem Wasser in Bromsilber und eine lösliche Säure.

Bibromessigsaures Aethyloxyd, wie die Aether der vorigen Säure gewonnen, ist über Chlorcalcium getrocknet eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und Augen und Nase reizt.

LIII.
Verbindungen der Alkaloide mit Jod- und Brom-Quecksilber.

In einer Lösung von Jod-Quecksilber in Jodkalium bringen nach Weymouth (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. XI*, 97) die Salze von Morphin, Chinin, Cinchonin, Codeïn, Veratrin, Aconitin, Brucin, Strychnin, Narcotin in Wasser unlösliche Niederschläge hervor. Mit Salicin und Aloin war diess nicht der Fall. Diese Niederschläge sind meist nadelförmig, wasserfrei und nicht durch verdünnte Säuren, selbst kochende, zersetzbar, dagegen durch kochende Alkalien. Der Verf. hat zunächst die Jodverbindungen untersucht und sie behufs der Analyse durch Fällung von 1 Aeq. Alkaloid mit 3 Aeq. Jodkalium und 1 Aeq. Quecksilberchlorid dargestellt.

Die Morphinverbindung löst sich ein wenig in siedendem Wasser, wenn dieses schwach angesäuert ist und viel leichter in heissem Alkohol. Sie scheidet sich krystallinisch aus.

Die Chininverbindung ist in kochendem Wasser unlöslich, löst sich aber in siedendem Weingeist und scheidet sich grösstentheils als harzartige weiche Masse wieder aus, die kalte Lösung dagegen liefert bei freiwilligem Verdunsten schöne Krystalle. Aehnlich verhält sich die Cinchoninverbindung, doch krystallisirt sie anders und ihre Lös-

lichkeit ist auch verschieden. Beide schmelzen bei 200° und erstarren brüchig.

Die Strychninverbindung ist in kaltem wie heissem Wasser unlöslich und nur sehr wenig in siedendem Weingeist löslich. Die glänzenden mikroskopischen Krystalle sind dreieckig.

Die Codeïnverbindung löst sich in heissem Wasser und Alkohol und krystallisirt daraus leichter als eine der andern Verbindungen.

Die Brucinverbindung ist wenig in Wasser löslich und wird wie die vorige bald nach der Fällung sandig, aber weniger lichtbrechend.

Die Analyse der Verbindungen wurde folgendermaassen ausgeführt: Ihre alkoholische Lösung fällte man mit frischem Schwefelammonium im Kochen, setzte ein wenig überschüssige Salpetersäure hinzu und wog das Schwefelquecksilber. Aus dem Filtrat wurde Jodsilber niedergeschlagen und das Alkaloid aus dem Verlust berechnet. Oder es wurde zuerst Jodsilber ausgefällt, der Silberüberschuss mit Salzsäure entfernt und dann wie vorher verfahren. Das Strychninsalz wurde in fester Gestalt mit Schwefelammonium digerirt; bei nachmaligem Zusatz von Kalilauge löste sich das Schwefelquecksilber und die Flüssigkeit füllte sich mit grossen Strychninkrystallen.

Die Resultate der Analyse waren:

1) Morphinverbindung: $2HgJ + \overset{+}{Mph}J$, in 100 Th.:

			Berechnet.	Atome.
Hg_2	22,85	22,63	23,09	2×100
J_3	41,18	41,35	44,00	3×127
Mph	—	—	32,91	285
				866

2) Strychninverbindung: $2HgJ + \overset{+}{Str}J$, in 100 Th.:

			Berechnet.	Atome.
Hg_2	23,03	22,54	21,86	2×100
J_3	43,77	44,59	41,64	3×127
Str	—	—	36,50	334
				915

Die Chinin- und Cinchoninverbindungen, welche amorph und krystallisirt untersucht wurden, gaben so abweichende Resultate, aber übereinstimmend, als wenn das

Aequivalent der Alkaloide ¼ geringer wäre als wie es gewöhnlich (324 für Chinin und 308 für Cinchonin) angenommen wird.

3) Chininsalz in 100 Th.:

			Berechnet.	Atome.
Hg_2	23,08	23,43	22,1	2×100
J_3	46,52	46,69	42,1	3×127
Ch			35,8	324
				905

4) Cinchoninsalz in 100 Th.:

			Berechnet.	Atome.
Hg_2	23,99	23,69	22,50	2×100
J_3	47,45	46,71	42,85	3×127
Cinch.			34,65	308
				889

Wegen ähnlicher Differenzen, auf die Herapath (s. dies. Journ LXXIV, 411,) bei der Untersuchung der Jodsulphate stiess, hält der Verf. die Frage über das Atomgewicht der Cinchona-Alkaloide noch für eine offene. [Wir erlauben uns jedoch darauf aufmerksam zu machen, dass die Analyse der Jodquecksilber-, Morphin- und Strychninverbindungen auch keine viel grössere Uebereinstimmung mit der Berechnung zeigt, als die der Chinin- und Cinchoninverbindung. D. Red.]

LIV.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Schwefelcyanverbindungen.

Die auffallend grosse Menge von übermangansaurem Kali, welche durch eine angesäuerte Lösung einer Schwefelcyanverbindung entfärbt wurde, hat E. A. Hadow zu einer genaueren Untersuchung dieser Einwirkung veranlasst (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. XI*, 174).

Die Menge Sauerstoff, welche vom Permanganat dabei abgegeben wird, ist nicht grösser als im Betrag von 5—6 Atomen, also eben nur ausreichend zur Oxydation des in 1 Atom Schwefelcyan vorhandenen Schwefels. Und

in der That ist es auch nur der Schwefel, welcher oxydirt wird, indem das Cyan als Cyanwasserstoff ganz unangegriffen bleibt. Diese nicht erwartete Beständigkeit einer Cyanverbindung inmitten kräftig oxydirender Agentien empfiehlt der Verf. den Gasfabriken zu benutzen, um einen der begehrten Handelsartikel von Cyanüren, wie Blutlaugensalz, im Grossen aus den sonst ganz werthlosen Nebenprodukten aus den mit Eisenoxyd beschickten Reinigungsgefässen des Leuchtgases zu gewinnen. Denn die Blausäure lässt sich mit grösster Leichtigkeit abdestilliren und auf eine wohlfeile Art, wenn man statt des übermangansauren Kalis Braunstein nebst Schwefelsäure anwendet; und dabei die Vorsicht braucht, in nicht zu concentrirter Mischung und mit dem geringsten Ueberschuss an Schwefelsäure zu arbeiten.

Während der Einwirkung des übermangansauren Kalis auf das Schwefelcyankalium bemerkte der Verf., dass die ersten Antheile des Permanganats augenblicklich entfärbt wurden, darnach aber stets eine Färbung von Gelb und Braun auftrat vor der völligen Entfärbung. In concentrirten Lösungen schied sich sogar ein gelber Niederschlag aus, in sehr verdünnten findet nur Farbenwechsel statt. In allen Fällen ist gleich bei der ersten Einwirkung die Anwesenheit der Schwefelsäure bemerklich, und Eisensalze werden noch geröthet. Daraus schliesst der Verf., dass die erste Einwirkung in der Oxydation nur 1 Atoms Schwefel bestehen und dabei die von Gay-Lussac entdeckte Verbindung (HCyS oder wie Andere schreiben Cy_2S_3) sich bilden möge.

Ausser dem übermangansauren Kali und dem Braunstein hat der Verf. als Oxydationsmittel auch die Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelcyanverbindungen untersucht und ist dabei auf Erscheinungen gestossen, welche bisher noch nicht bekannt sind. Sobald nämlich die Einwirkung beginnt, röthet sich die Flüssigkeit so intensiv als wenn in ihr Eisenschwefelcyanid enthalten wäre. Diese Röthung wird durch niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs veranlasst und zwar durch Stickoxyd, salpetrige Säure und Untersalpetersäure, NO_4. Da die letztere jedoch

immer in NO_5 und NO_3 zerlegt wird, sobald sie mit Wasser oder einer Salzlösung in Berührung kommt, so ist es die salpetrige Säure, welche in diesem Fall die Reaction hervorbringt. Man kann sich jedoch bei diesen Versuchen täuschen, wenn man nicht gewisse Vorsichtsmassregeln beobachtet, und das feine Reagens auf Schwefelcyan spricht dann nicht an. Reine kalte Salpetersäure bringt die Reaction nicht hervor, erst wenn sie allmählich erwärmt wird, weil dann erst ihre Zersetzung eintritt. Zersetzt man ein ganz reines salpetrigsaures Salz durch Essigsäure und giebt dazu Schwefelcyankaliumlösung, so tritt ebenfalls keine Röthung ein, weil nur *freie* Schwefelcyanwasserstoffsäure von salpetriger Säure angegriffen wird, Essigsäure aber die Schwefelcyanwasserstoffsäure nicht frei macht. Untersalpetersäure aber bringt die Reaction hervor, weil die aus ihr entstehende Salpetersäure die Schwefelcyanwasserstoffsäure frei macht. Ist dagegen ein essigsaures Alkali oder essigsaures Salz vorhanden, so wird dieses durch die Untersalpetersäure derartig zersetzt, dass die entstehende Salpetersäure die Essigsäure frei macht und die salpetrige Säure frei bleibt; in solcher Flüssigkeit bringt daher der Zusatz von Schwefelcyankalium keine Röthung hervor. Dieser Umstand verhinderte demnach die Entscheidung über die Richtigkeit der von Einigen noch festgehaltenen Ansicht, dass das aus einer mit Blei gekochten Lösung von Bleinitrat erhaltene Salz wirklich eine Verbindung von NO_4 mit Bleioxyd sei.

Die Oxydationswirkung der Salpetersäure trifft in gleicher Weise wie die des übermangansauren Kalis den Schwefel des Sulfocyanids. Denn wenn des letztren Lösung mit Chlorbaryum versetzt und dann mit Salpetersäure erwärmt wird, so erscheint mit der Röthung eine Trübung von Barytsulfat. Wird aber statt Salpetersäure anzuwenden, ein Strom von NO_4 eingeleitet, so ist die Röthung einige Zeit vor der Trübung da. Basen oder auch Alkohol zerstören die rothe Farbe augenblicklich; ebenso essigsaure Alkalien und man hat in ihnen daher ein gutes Mittel zur sofortigen Entscheidung, ob Eisenoxydsalz die Ursache der Rothfärbung sei oder nicht.

Die Verbindung, welcher die rothe Farbe zukommt, scheint eben so unbeständig zu sein als die der Eisenoxydulsalze mit Stickoxyd.

Aus der Thatsache, dass bei der Oxydation von Proteinsubstanzen in gewisser Periode reichlich Blausäure auftritt, glaubt der Verf. den nicht ganz unwahrscheinlichen Schluss wagen zu dürfen, dass ein Theil des Schwefels im Proteïn als Sulfocyanid vorhanden sei, vielleicht verbunden mit den Alkoholradicalen derjenigen Säuren, die sich nachher unter den Oxydationsprodukten des Proteïns finden.

LV.

Ueber salpetrigsaures Amyloxyd.

Ueber diese Verbindung, welche F. Guthrie zum Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen gemacht hat, ist bis jetzt noch wenig bekannt und wir theilen daher des Verf. Angaben genau mit (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol XI*, 245).

Das völlig trockne salpetrigsaure Amyloxyd siedet in Glasgefässen bei Anwesenheit eines Platindrahts unter einem Druck von 756 Mm. bei 99° C. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether, Schwefelkohlenstoff, den Alkoholen, einfachen und zusammengesetzten Aethern, Benzin, Paraffin, Naphthalin und den Kohlenwasserstoffen. Es löst reichlich Fette, Oele und fette Säuren, und zerstört die Cohäsion von Gutta Percha und Kautschuk. Schwefel und Phosphor werden nur spärlich gelöst, Pyroxylin bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht.

Die bemerkenswertheste Einwirkung äussert sein Gas auf die Herzthätigkeit. Wird ein mit 2 Tropfen des Aethers befeuchtetes Löschpapier vor die Nasenlöcher gehalten und nur durch diese der Athem eingezogen, so fühlt man in etwa 50 Secunden ein plötzliches Schlagen der Arterien

des Nackens; Schläfen, Stirn und Nacken röthen sich und das Herz beschleunigt seine Bewegungen von 70 auf 140 Schläge in der Minute bei sonst völliger Ruhe. Peinlich wird diese Beschleunigung, wenn kurz vor oder während des Einathmens starke Muskelthätigkeit stattfand. — Als 20 Tropfen auf Baumwolle getröpfelt, diese in einer Papierdüte einem Kaninchen auf die Nasenlöcher gehalten wurde, sprang das Thier nach 20 Minuten auf, rannte einige Secunden herum, fiel dann auf den Bauch und streckte die Füsse, indem es die Augen verdrehte und schrie. Freiwillige Bewegung schien aufgehört zu haben, namentlich auf der linken Seite. In ¼ Stunde hatte sich das Thier wieder erholt.

Selbst mit viel Luft verdünnt verursacht der Dampf des salpetrigsauren Amyloxyds Neigung zu Kopfweh, aber die heftige Einwirkung, welche ihm Balard zuschreibt, konnte der Verf. nicht bemerken und ist wohl nur auf die Verunreinigung des rohen Produkts mit Blausäure zu schieben, welche bekanntlich Hofmann nachwies.

Wenn in einem Gefäss durch den Dampf des salpetrigsauren Amyloxyds völlig alle Luft ausgetrieben ist und man erhitzt bis etwa 260° C. so erscheint unter Detonation die fahle Flamme brennender Stickstoffverbindungen.

Verhalten zu Wasserstoff. In einer mit kaltem Wasser umgebenen Flasche wurde Zink mit 1 Unze des Aethers und 3 Unzen Alkohol von 50° B. übergossen und mit ihrem Gewicht Wassers verdünnter Schwefelsäure allmählich vermischt, indem das entweichende Gas durch Kältemischungen ging. Der Rückstand in der Flasche nach vollendeter Lösung des Zinks schied bei Zusatz von Wasser Fuselöl aus, das Wasser enthielt nur die Sulfate des Zinks und Ammoniaks. Die in der Kältemischung verdichtete Flüssigkeit kochte in der Handwärme und bestand aus salpetrigsaurem Aethyloxyd. Diess sind augenscheinlich zwei verschiedene Zersetzungen neben einander, deren eine durch den Wasserstoff im Status nascens, die andere durch die starke Schwefelsäure bewirkt wird. Der Verf. formulirt sie so:

1) $C_{10}H_{11}O\dddot{N} + Zn + \dot{H}\dddot{S} = \dot{Zn}\dddot{S} + C_{10}H_{11}O\dot{H} + \dot{N}$.

2) $C_4H_5O\dot{H} + C_{10}H_{11}O\dddot{N} + 2.\dot{H}\dddot{S} = (\dot{H}C_{10}H_{11}O)\dddot{S}_2 + 2\dot{H} +$
$+ C_4H_5O\dddot{N}$.

Wenn sehr verdünnte Schwefelsäure angewendet wird, so entsteht kein salpetrigsaures Aethyloxyd. Die Amylschwefelsäure zerlegt sich aber weiter gleich nach ihrer Bildung und das Stickoxyd ebenfalls, indem es Ammoniak bildet.

Kalium wirkt wie Zink, wenigstens entsteht dabei auch Fuselöl.

Verhalten zu Chlor. Wenn durch salpetrigsaures Amyloxyd trocknes Chlorgas geleitet wird, so entweicht Chlorwasserstoff und die Flüssigkeit färbt sich erst rubinroth, dann olivengrün und zuletzt blassgrün. Wird schliesslich unter Erwärmung im Wasserbad die Einwirkung des Chlors fortgesetzt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit von Tannenzapfengeruch und äusserst bitterem Geschmack, die am nächsten mit der Formel des salpetrigsauren Bichloramyloxyds übereinstimmt $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9\\Cl_2\end{matrix}\right\}O\dddot{N}$, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	36,53	32,26
H	5,93	4,84
Cl	36,39	38,20

Sie mischt sich nicht mit Wasser und zersetzt sich nicht damit, hat bei $+12^0$ C. ein spec. Gew. $= 1{,}233$, verflüchtigt sich nicht unzersetzt und beginnt bei 90^0 C. zu sieden.

Verhalten zu Phosphor. Ueber 36^0 und unter 99^0 C. wird Phosphor von salpetrigsaurem Amyloxyd gelöst; die einmal eingeleitete Zersetzung entwickelt so viel Wärme, dass das Thermometer oft bis 121^0 steigt. Es entwickelt sich dabei ein Gasgemenge, welches nach dem Waschen mit Weingeist und Wasser 70 p.C. Stickstoff, 4 p.C. Stickoxyd und 26 p.C. Stickoxydul enthält. Der Rückstand, von dem überschüssigen Phosphor und von dem gelösten durch langes Stehen an der Luft befreit, ist nach dem Erhitzen bis 150^0 (um überschüssiges salpetrigsaures Amyl zu entfernen) und nach wiederholtem Lösen in Weingeist und

ällen durch Wasser, eine hellbraune ölartige Flüssigkeit
›n 1,02 spec. Gew. bei 20° C. Sie ist unlöslich im
'asser und zersetzt sich nicht damit, verhält sich wie
.ne Säure, daher nennt sie der Verf. *amylnitrophosphorige*
äure und besteht aus $C_{20}H_{23}PNO_8$, in 100 Th.:

					Berechnet.
C	47,25	47,86			47,61
H	9,19	9,06			9,12
P	—	—	12,08		12,30
N	—	—	—	6,0	5,55

Die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindung t noch dunkel. Sie kann bis 160° unzersetzt erhitzt erden, dann schwärzt sie sich aber und entwickelt Amylasserstoff.

Die Salze derselben sind mit Ausnahme des Bleisalzes veibasig. Das Kalisalz wird durch Digestion der Säure it alkolischer Kalilösung und Einleiten von Kohlensäure-ıs bereitet. Die verdampfte Lösung giebt, im Vacuo etrocknet, einen gelblichen, zuletzt körnigen Rückstand, ›r deliquescirt und in Alkohol sehr leicht löslich ist. erdünnte Mineralsäuren scheiden die organische Säure in :hweren Tropfen ab.

Die Salze des Baryts, Silbers, Bleis und Kupfers, urch doppelte Zersetzung mittelst des Kalisalzes bereitet, ind sämmtlich flockige Niederschläge, die erwärmt oder eschüttelt klebrig zusammenbacken, aber im Vacuo brühig werden.

LVI.

Ueber das Fraxetin.

Dieses Spaltungsprodukt des Fraxins krystallisirt nach irst zu Salm-Horstmar (Pogg. Ann. CVII, 327) aus r erkaltenden schwefelsauren Flüssigkeit sehr leicht. ereinigt bildet es aus Alkohol ausgeschieden farblose rchsichtige Krystalle, theils rechtwinklige, theils rhom-sche Tafeln, die in 300 Th. kochenden und etwa 10000 Th.

kalten Wassers sich lösen, bei etwa 230° schmelzen und krystallinisch erstarren.

Das Fraxetin löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe und fällt nach dem Verdünnen und Zusatz von Ammoniak wieder krystallinisch nieder. In warmer Salzsäure löst es sich ebenfalls mit gelber Farbe, in Salpetersäure mit dunkelvioletter Farbe, die in granatroth, dann rosenroth und gelb übergeht und endlich verschwindet.

Das Ammoniak und die kohlensauren Alkalien färben Fraxetinlösung gelb, letztere veranlassen auch braune Fällung; die alkalischen Erden überkleiden sich mit einem rothen Ueberzug, welcher nach und nach bei der Baryt- und Strontianverbindung grün, bei der Kalk- und Talkerdeverbindung bräunlich wird. Die kohlensauren Erden färben die Fraxetinlösung gelb und verursachen nach einiger Zeit einen mit grüner Farbe fluorescirenden Niederschlag, der sich in reinem Wasser nicht löst.

Baryt- und Strontianacetat färben die Lösung gelb und den Rückstand nach dem Verdunsten grün, Eisenchlorid dunkelgrünlichblau, metallisches Eisen schwärzlichblau.

Fraxetin in schwefligsaurem Ammoniak gelöst und mit Ammoniak vermischt wird gelb, verhält sich also anders als Aesculetin.

Die *Analyse des Fraxetins* und des *Fraxins* hat Rochleder ausgeführt (Pogg. Ann. CVII, 331).

Das Fraxin scheidet sich aus absolutem Alkohol in farblosen rhombischen Prismen aus, die bei 320° C. zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen, amorph erstarren und in alkalihaltigem Wasser mit orangerother Farbe sich lösen. Die Zusammensetzung ist entsprechend der Formel $C_{42}H_{23}O_{27}$, in 100 Th. a. (etwas gelblich) b. (ganz farblos):

	a.	b.	Berechnet.
C	51,85	51,36	51,32
H	4,79	4,76	4,68
O	—	—	44,00

Das Fraxetin verliert bis 120° 4,36 p.C. Wasser = 1½ Aequiv. und besteht dann aus $C_{30}H_{12}O_{16}$, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	56,18	56,25
H	3,63	3,75
O	—	48,00

Es bildet sich wie alle diese Art Körper aus dem Fraxin unter Abscheidung von Zucker, der nach dem üblichen Verfahren auch allmählich krystallisirt erhalten wurde. Die Zersetzung ist $C_{42}H_{23}O_{27} + \dot{H} = C_{30}H_{12}O_{16}$ und $C_{12}H_{12}O_{12}$.

LVII.
Kleine chemische Mittheilungen.

Von

Dr. H. Dullo in Königsberg.

1. Ueber das Platiniren verschiedener Gegenstände von Glas und Porcellan.

Es ist wohl schon jedem Chemiker unangenehm aufgefallen, dass die zu einer dünnen Spitze ausgezogenen Glasröhren, wenn man sie für den Marsh'schen Apparat oder sonst anwendet, um mit den angezündeten Gasen zu experimentiren, durch die starke Hitze bald zusammenschmelzen. Der Uebelstand tritt am leichtesten ein, wenn es sich um den Nachweis einer sehr kleinen Menge von Arsenik handelt, wobei die Gasentwickelung im Marsh'schen Apparat nur schwach sein darf und das Gas längere Zeit aus einer sehr fein ausgezogenen Gasleitungsröhre brennen muss, ehe man sich von der An- oder Abwesenheit des Arseniks überzeugt.

Man kann diesem Uebelstande dadurch leicht vorbeugen, dass man der Spitze einen dünnen Ueberzug von Platin giebt. Auch bei Glasröhren aus dem weichsten Glase wird das Zuschmelzen, auf diese Weise wenigstens, sehr erschwert.

Man verfährt zu dem Zweck am besten so, dass man

eine Glasröhre zu einer Spitze auszieht, die aber etwas weiter sein muss, als es die betreffende Anwendung fordert. Soll die Spitze z. B. eine Weite von 0,5 Mm. im Lichten haben, so zieht man sie so aus, dass die Weite etwa 1 Mm. beträgt, und feilt mit einer guten scharfen Feile die Spitze und einige Mm. unterhalb der Spitze das Glas etwas rauh, damit das Platin darauf haften kann, was unter keinen Umständen auf der glatten Glasfläche eintritt. Man taucht nun die Spitze in eine dünne Auflösung von Platinchlorid, die auf etwa 20 Th. Lösung 1 Th. Platin enthält, bläst den anhaftenden Tropfen weg, und erhitzt allmälich, bis das Platin als glänzende Metallhaut erscheint. Man wiederholt das Eintauchen, Abblasen des Tropfens und Erhitzen noch einige Male, bis man einen festen Ueberzug von Platin von der nöthigen oder erwünschten Dicke erhalten hat. Wendet man eine zu concentrirte Auflösung von Platinchlorid an, oder war die einmal haftende Lösung nicht vollständig zu Metall reducirt, ehe man von neuem eintaucht, so lässt sich das Platin wieder abwaschen, weil es zu Platinschwamm reducirt ist, nicht aber zu einem Häutchen von dichtem Metall.

Auf diese Weise erhält man sowohl aussen als innen einen Ueberzug von Platin, der das Zuschmelzen der Spitze hindert, und man kann eine Wasserstoffflamme aus einer solchen Spitze unbesorgt längere Zeit brennen lassen.

Wichtiger noch ist das Ueberziehen von Porcellantiegeln mit Platin, wodurch es möglich wird, kohlensaures Alkali enthaltende Mischungen im Porcellantiegel zu schmelzen.

Die ersten Versuche hierüber wurden mit einer Platte von Biscuitporcellan, wie man sie zum Auffangen der Arsenikflecke anwendet, gemacht. Die Platte wurde auf einer Seite mit einer dünnen Lösung von Platinchlorid bestrichen und geglüht. Nachdem diese Operation mehrere Male wiederholt war, schien der Ueberzug von Platin hinreichend stark. Nach ungefährer Schätzung mochte der Ueberzug 0,05 Mm. betragen. Es wurde nun auf der Platte ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit Natron

geschmolzen, nach dem Erkalten abgewaschen und diese Operation auf derselben Platte noch zwei Mal wiederholt. Es hatte dadurch weder der Platinüberzug noch das Porcellan gelitten.

Da nun die gewöhnlichen Porcellantiegel wegen der Glasur das Platin nur sehr schwer oder gar nicht haften lassen, so ist es durchaus nothwendig, sich Tiegel von Biskuitporcellan zu bestellen. Diese kann man dann mit einem solchen schützenden Ueberzuge von Platin versehen, und dann alle Alkali haltenden Massen, natürlich mit Ausnahme von kaustischen Alkalien, darin glühen und schmelzen, vorausgesetzt, dass es sich nicht um sehr genaue wissenschaftliche Untersuchungen handelt. Denn eine sehr geringe Quantität von Kieselsäure, wurde von dem geschmolzenen kohlensauren Kali-Natron von der Porcellanplatte, die durch Platin geschützt war, allerdings aufgenommen. Sie war aber eine so geringe, wie sie bei technischen Untersuchungen in der Regel vernachlässigt werden kann.

Es scheint, dass diese praktische und billige Methode noch weitere Anwendungen werde finden können; ich will nur noch anführen, dass ich denselben Ueberzug von Platin auch einem grösseren Tiegel von Chamottmasse, der 3 Zoll hoch und 1½ Durchmesser hatte, gegeben habe, und dass sich derselbe hier vollständig bewährt.

2. Ueber Löslichkeit des Platins in Königswasser.

Wenn man grössere Mengen von Platin in Lösung bringen muss, so ist die lange Dauer des Kochens mit Königswasser unangenehm, und man hat bei vielen Sorten von Platin, mag es aus Amerika oder Russland stammen einen nicht unerheblichen Verlust, indem ein schwarzgraues Pulver zurückbleibt, das der Einwirkung des Königswassers widersteht, und als unlöslich beseitigt wird. Die Menge dieses Rückstandes habe ich zwischen 1—6 p.C. des angewandten Platins variirend gefunden. Zum Theil besteht dieser Rückstand aus Chlorkalium-Chlorplatin, zum Theil aus Kieselsäure, welche beiden letzten Körper daher stammen, dass bei längerem Kochen mit Königswasser

das Glas stets mehr oder weniger angegriffen wird, zum grössten Theil aber aus Iridium- und Osmiumverbindungen, denn wenn man den gut ausgewaschenen Rückstand glüht und mit Wasser kocht, löst sich Chlorkalium auf, und wenn man darauf mit Kali schmilzt und mit Wasser auszieht, erhält man osmiumsaures und kieselsaures Kali in Lösung und der Rückstand löst sich darauf in Königswasser, wenn man ihn damit unter stärkerem Druck als dem der einfachen Atmospbäre kocht.

Man erhält aber gar keinen Rückstand und man kann selbst bedeutendere Mengen von Platin in verhältnissmässig kurzer Zeit zur Lösung bringen, wenn man den Druck, unter dem die Säure kocht, vergrössert, was dadurch am besten zu bewerkstelligen ist, dass man den betreffenden Kolben mit einer Kautschukkappe verschliesst und durch diese ein gebogenes Glasrohr führt, das mit seinem längerem Schenkel unter Wasser taucht. Ich habe eine drei Fuss hohe Wassersäule angewandt und gefunden dass die Dämpfe der Säure diesen Druck noch überwunden haben, und dass das Platin nicht nur in sehr kurzer Zeit gelöst wurde, sondern auch die sonst immer erhaltenen Rückstände sich nicht zeigten, obgleich dieses Platin dasselbe war, das ich schon häufig angewandt hatte, nämlich theils alte russische Platinrubel, theils alte Platingebisse aus amerikanischem Platin.

LVIII.

Notizen.

1) *Ueber die Lösung der Cellulose im Kupferoxyd-Ammoniak.*

(Aus einem Briefe des Prof. Dr. Schweizer an Erdmann.)

Sie halten es für kaum zweifelhaft, „dass die Cellulose im Kupferoxyd-Ammoniak nicht eigentlich gelöst, sondern durch dieselbe nur stark *aufgequellt* werde“, und

stützen Ihre Ansicht hauptsächlich darauf, dass wenn man den klaren blauen Celluloseschleim mit sehr vielem Wasser verdünne und die klare Flüssigkeit 8—10 Tage in gut verschlossenen Gefässen stehen lasse, man die ganze Cellulose als Bodensatz ausgeschieden finde.

So auffallend auch diese Thatsache erscheinen mag, so kann ich dennoch Ihrer Ansicht nicht beipflichten, sondern habe noch die Ueberzeugung, dass die Cellulose wirklich von Kupferoxyd-Ammoniak gelöst werde, und zwar aus folgenden Gründen:

1) Verschwindet die Faser beim Zusammentreffen mit dem Reagens unter dem Mikroskop unleugbar (Cramer).

2) Zeigen sich in der aus der Lösung von Baumwolle in Kupferoxyd-Ammoniak gefällten Cellulose keine Spuren von Structur oder bestimmter Form mehr.

3) Lässt sich eine Auflösung von Baumwolle in CuO, NH_3, wenn sie völlig gesättigt und mit Wasser verdünnt ist, vollkommen klar filtriren, wenn auch allerdings die Filtration grösserer Mengen von der Flüssigkeit mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden ist.

4) Durchdringt die Baumwollelösung Pflanzenzellenmembran, wie der von Cramer (dies. Journ. LXXIII, 6) angestellte endosmotische Versuch zeigt.

Die Auflösung der Baumwolle in Kupferoxyd-Ammoniak verhält sich also in jeder Beziehung als eine wirkliche Lösung. Ich glaube daher nicht, dass die von Ihnen angeführte Thatsache allein zu der Annahme berechtigt, dass die Cellulose von CuO, NH_3 nicht gelöst, sondern nur stark aufgequellt werde. Jene Thatsache findet vielmehr in andern Verhältnissen ihre Erklärung. Wir kennen ja manche Fälle, wo durch Verdünnen mit Wasser in einer Auflösung das Lösungsvermögen des Lösungsmittels geschwächt oder ganz aufgehoben wird. So wird z. B. aus der bleihaltigen englischen Schwefelsäure das aufgelöste schwefelsaure Bleioxyd vollständig beim Verdünnen der Säure mit Wasser gefällt.

Die Vernichtung der lösenden Kraft des Kupferoxyd-Ammoniaks durch Verdünnen beruht wahrscheinlich auf

der innern Veränderung, welche dasselbe unter gewissen Umständen erleidet.

Ich habe nämlich wiederholt gefunden, dass ein Kupferoxyd-Ammoniak, welches anfänglich ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen für Baumwolle besitzt, selbst wenn es in ganz gefüllten, gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, dieses Lösungsvermögen allmählich fast gänzlich einbüsst. Ferner habe ich schon vor längerer Zeit (dies. Journ. LXVII, 433) die Beobachtung gemacht, dass wenn man eine Lösung von unterschwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak in viel Wasser giesst, beinahe alles Kupferoxyd als Hydrat gefällt wird, während unterschwefelsaures Ammoniak in der Lösung bleibt. Dieselbe Zersetzung erleidet übrigens auch das unverbundene Kupferoxyd-Ammoniak, wenn es mit viel Wasser verdünnt wird (Gmelin's Handbuch Bd. IV, p. 419).

Dieser zersetzende Einfluss, den das Wasser offenbar auf die eigentliche Verbindung des Kupferoxyds mit Ammoniak ausübt, ist meines Erachtens die Ursache, warum sich aus der mit vielem Wasser verdünnten Baumwollenlösung die Cellulose nach und nach abscheidet.

[Es scheint mir sehr schwer die im Vorstehenden erörterte Frage mit Sicherheit zu entscheiden, so lange man nicht im Stande ist den Begriff der *Lösung* schärfer zu fassen als gegenwärtig möglich ist. Ich erkenne vollkommen das Gewicht des von meinem verehrten Freunde meiner Ansicht entgegengestellten Gründe an, und möchte nur bemerken, dass die beiden zuerst angeführten insofern nicht gegen meine Annahme sprechen, als man sich eine Aufquellung denken kann, bei der jede Spur von organischer Textur verschwunden ist. Ich habe desshalb (dies. Journ. LXXVI, 387) die Celluloselösung mit einer heiss filtrirten Stärkelösung verglichen, von welcher man nach ihrem Verhalten in der Kälte u. s. w. annehmen muss, dass sie keine wahre Lösung sei. Erdmann.]

---

2) *Einfluss der arsenigen Säure auf den Stoffwechsel.*

Arsenige Säure in den Kreislauf gebracht, veranlasst nach den Versuchen von Prof. Dr. Schmidt und Dr. Stürzwage in Dorpat eine bedeutende Verminderung des Stoffwechsels. Sie beträgt 20 bis 40 p.C., erfolgt schon nach sehr kleinen Gaben, und zwar rascher, wenn die Säure direct in die Venen gespritzt, langsamer, jedoch nicht minder intensiv, wenn die Aufnahme durch Resorption im Darmrohr stattfindet. Sie ist bei Hühnern, die nach der Injection weder erbrechen, noch das gewohnte Futter zurückweisen, am eclatantesten, beträgt jedoch selbst bei Katzen, die hinterher leicht erbrechen und als hungernd zu betrachten sind, nach Elimination der durch blosse Inanition bewirkten Verringerung noch circa 20 p.C. Diese Thatsache erklärt das Fettwerden der Pferde nach kleinen Gaben arseniger Säure, eine den Rosstäuschern bekannte Erscheinung in befriedigender Weise.

Die der Kohlensäure- und Harnstoff-Depression äquivalente Fett- und Eiweissmenge bleibt im Körper und vermehrt bei hinreichender Nahrungsmenge das Gewicht desselben.

Bei grösseren Gaben von arseniger Säure treten Nervenerscheinungen auf, die sich in zwei Symptomgruppen sondern lassen: die der Spinalirritation und der Lähmung. Zu ersterer gehört das Erbrechen, die beschleunigte Respiration, der verlangsamte Herzschlag, zu letzterer die Somnolenz, Muskelschwäche und das verlangsamte und mühsame Athmen. Beide lassen sich aus der bedeutenden Hyperämie der Centralorgane herleiten, die constant bei der Section nachweisbar war.

---

3) *Eine neue Art der Zersetzung des unterchlorigsauren Kalks*

ist von Sacc (*Compt. rend.* 1859. *t. XLVIII.* (*No.* 9.) *p.* 444) für die Färberei angewendet worden.

In der Krappfärberei sind die den Grund bildenden Stellen der Gewebe, welche nicht mit Beize bedeckt ge-

wesen, durch anhaftenden Farbstoff verunreinigt, um sie vollkommen weiss zu machen, zog man die Zeuge früher mehrmals durch ein Seifen- oder ein Kleienbad oder setzte sie den directen Sonnenstrahlen aus.

Seit vielen Jahren wird bei mit Krapp gefärbtem Kattun der nicht bedeckt gewesene Grund gebleicht, indem man das Zeug durch mehr oder weniger concentrirte und erwärmte Lösung von unterchlorigsaurem Kalk oder Natron zieht. Vor einigen Jahren begann Herr Steinbach, Chef des Hauses Steinbach-Köchlin, die zu bleichenden Stellen mit Chlorkalklösung zu bedrucken, das Zeug dann auf der Dampftrommel zu trocknen, um den Chlorkalk in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium zu zersetzen und so seine weitere Wirkung aufzuheben; allein diess neue Verfahren hat den Nachtheil, dass die rothe und die rosa Farbe allmählich dadurch gebräunt wird. Um diese Fehler zu vermeiden, suchte der Verf. das unterchlorigsaure Zinkoxyd oder vielmehr die Producte seiner Zersetzung anzuwenden.

Wenn man 1 Aeq. unterchlorigsauren Kalk durch $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ oder 1 Aeq. schwefelsaures Zinkoxyd zersetzt, so erhält man eine stark bleichend wirkende Flüssigkeit, deren Bleichkraft immer zunimmt und die endlich alle Eigenschaften einer Lösung von reiner unterchloriger Säure zeigt. Gewebe werden in einem verdünnten Bad dieser Flüssigkeit vollkommen gebleicht, ohne dass die rothe oder rosa Nuance sich verdunkelt, ja im Gegentheil sie scheinen dadurch lebhafter zu werden. Leider kann man die unterchlorige Säure selbst nicht auf die Zeuge drucken, weil sie sich schnell zersetzt und alle organischen Stoffe angreift.

Um sich noch mehr von der Nichtexistenz des unterchlorigsauren Zinkoxyds zu überzeugen, versuchte der Verf. die Zinksalze an Stelle der Weinsäure anzuwenden, behufs der Erzeugung weisser Muster auf den türkischroth gefärbten Zeugen, indem er sie durch eine Chlorkalklösung zog. Dieser Versuch gelang vollkommen. Er fand dabei, dass je nach Vergrösserung oder Verringerung der Menge des zugesetzten Zinksalzes die zerstörende

Wirkung der Reservage vergrössert oder vermindert wird und man ausserdem durch dieses Mittel die schönste und reinste Nuance, wie nach keinem andern Verfahren, erhält. Das Verfahren selbst ist folgendes:

Man trägt auf die gefärbten und eingeseiften Gewebe mittelst der Walze folgende Reservage auf: 1 Liter Wasser, 500 Grm. Gummi, 400 Grm. Zinkvitriol.

Wenn diess getrocknet ist, taucht man das Zeug während 2 Minuten in ein kaltes 2° Baumé zeigendes Bad von 100grädigem Chlorkalk ein, wäscht dann und trocknet. Diese neue Reservage ist viel rascher, sicherer und ökonomischer als das alte Verfahren.

---

4) *Ueber eine neue Bildungsweise des Cyans.*

Das Cyan konnte bis jetzt nicht aus Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, wie z. B. aus salpetersaurem Kali, erhalten werden. Die Verbrennung des Kohlenstoffs durch salpetersaure Salze geht bekanntlich mit Heftigkeit vor sich und es wird dabei aller Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrannt, während der Stickstoff frei wird. Z. Roussin (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVII.* (*No.* 22.) *p.* 875) hat gefunden, dass es möglich ist, den Stickstoff eines salpetersauren Salzes bei einer lebhaften Verbrennung mit Kohlenstoff zu verbinden und auf solche Weise grosse Mengen von Cyan zu erzeugen.

Man löst in einer kleinen Menge Wasser ein Gemenge von 4 Aeq. geschmolzenem essigsauren Kali, 3 Aeq. salpetersaurem Kali und ungefähr 5 Aeq. kaustischem oder kohlensaurem Kali. Verdampft man die Mischung in einer Porcellanschale zur Trockne, so schmilzt sie und verbrennt bei ungefähr 350° mit Lebhaftigkeit. Die Masse ist alsdann schwammig und von schwarzer Farbe und giebt beim Auswaschen nach dem Erkalten eine beträchtliche Menge Cyankalium, gemischt mit kohlensaurem Kali; auf dem Filter bleibt eine sehr zertheilte Kohle. Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$4C_4H_3O_3, KO + 3NO_5, KO + 5KO = 3C_2NK + 9CO_2, KO + 12HO + C.$$

Man sieht übrigens auf den ersten Blick, dass diese Bildungsweise des Cyans eine unvollständige ist und dabei viel essigsaures Salz zerstört wird. Nimmt man z. B. 1 Aeq. essigsaures Kali und 2 Aeq. Salpeter, so sind Kohlenstoff und Stickstoff in den zur Bildung von Cyan geeigneten Mengen vorhanden, der Sauerstoff und der Wasserstoff des Acetats gehen in Form von Wasser fort; leider aber verbrennen die sechs Aequivalente des Sauerstoffs des salpetersauren Salzes $\frac{3}{4}$ des Kohlenstoffs vom Acetat zu Kohlensäure. Man musste daher suchen, dass dieser Sauerstoff einen andern Körper als den Kohlenstoff des essigsauren Salzes vorfindet, oder man musste die Reaction dadurch modificiren, dass man den Sauerstoff inactiv machte.

Setzt man dem Gemenge gepulverte Kohle zu, so wird die Menge des Cyans etwas vermehrt.

Vermindert man den Sauerstoff des Salpeters, indem man ihn durch längeres Schmelzen in salpetrigsaures Kali umwandelt, so vermehrt sich die Ausbeute. Ein inniges Gemenge von Russ, essigsaurem, salpetersauren und kohlensauren Kali liefert die grösste Ausbeute. Es war auf solche Weise möglich, aus 13 Grm. geschmolzenem essigsauren Kali 2,6 Grm. reines und bei 100° getrocknetes Berlinerblau zu erhalten. Alle diese Versuche sind mit kleinen Mengen gemacht worden und trotz aller Sorgfalt hat sich beim Auswaschen ein Theil des gebildeten Cyans zersetzt und die Flüssigkeit roch stark ammoniakalisch. Der Verf. glaubt, dass bei einer besser geleiteten Fabrikation noch mehr Cyan erhalten werden könnte.

Stärke, Sägespähne, Seife, Weinstein, statt des essigsaurem Kalis angewendet, lieferten nur geringe Mengen von Cyan. Guibourt hat bekanntlich schon beobachtet, dass sich beim Abbrennen eines Gemenges von Weinstein und Salpeter in einigen Fällen ein wenig Cyan bildet.

Auch ein Gemenge von reinem essigsauren Natron, mit natürlichem salpetersauren Natron kann angewendet

werden und leistet ohne Zweifel noch bessere Dienste als das Gemenge mit salpetersaurem Kali.

---

5) *Ueber die Umwandlung des Acetals in Aldehyd.*

Würtz und Frapoli ist es bekanntlich gelungen, das Aldehyd in Acetal umzuwandeln. Fr. Beilstein (*Compt. rend.* 1859. *t. XLIII.* (*No.* 25.) *p.* 1121) hat die von Hofacker im Laboratorium von Würtz begonnenen Versuche das Acetal umgekehrt in Aldehyd zu verwandeln, fortgesetzt und ist auf folgende Weise zum Ziele gelangt.

Erhitzt man Acetal während 2 Tagen auf 150—200° mit krystallisirbarer Essigsäure, so erhält man, wie Würtz gezeigt hat, Essigsäureäther; destillirt man aber das Product der Reaction und fängt das unter 60° Uebergehende in ammoniakhaltigem Aether auf, so bilden sich Krystalle von Aldehyd-Ammoniak. Die Bildung des Aldehyds unter diesen Umständen kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underbrace{C_6H_{14}O_2}_{\text{Acetal.}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure.}} = \underbrace{C_4H_8O_2}_{\text{Essigsäure-äther.}} + \underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aldehyd.}} + 2H_2O.$$

Wasserfreie Essigsäure reagirt auf ähnliche Weise auf Acetal, sie giebt mit letzterem während 2 Tagen auf 150—200° erhitzt Aldehyd und Essigäther, der folgende Zahlen bei der Analyse gab:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,3	54,5
Wasserstoff	9,9	9,1

Wenn beide Substanzen zusammen in dem Verhältniss von 1 Aeq. Anhydrid, $C_4H_6O_3$, und 1 Aeq. Acetal, $C_6H_4O_2$, erhitzt werden, so geht die Reaction auf die angegebene Weise vor sich und man erhält nur einige Tropfen einer über 150° siedenden Flüssigkeit, welche wahrscheinlich die von Geuther entdeckte Verbindung der wasserfreien Essigsäure mit Aldehyd ist.

Da bei den erwähnten Versuchen immer 1 Aeq. Aldehyd bei der Zersetzung von 1 Aeq. Acetal frei wird,

konnte man hoffen durch Zersetzung des Acetals mit Phosphorsuperchlorid die Verbindung $C_4H_4Cl_2$ zu erhalten, die Würtz durch Behandlung des Aldehyds mit Phosphorsuperchlorid erhielt und Aethylidenchlorür genannt hat. Die Versuche entsprachen jedoch dieser Erwartung nicht.

Der Verf. schliesst endlich aus seinen Versuchen, dass man das Acetal auf ein einziges Molekül Wasser beziehen und seine Constitution demnach durch die Formel ausdrücken kann:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_9O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O.$$

Diese Formel drückt aber die Aethylverbindung eines Alkohols mit dem Radical C_4H_9O aus. Die von Würtz und Frapoli beschriebene Verbindung C_4H_9O, Cl würde das entsprechende Chlorür dieses Alkohols sein. Es ist übrigens zu bemerken, dass das Radical C_4H_9O wenig beständig ist, und sich bei den beschriebenen Reactionen mit Acetal leicht in ein Molekül Aethyl und ein Molekül Aldehyd spaltet.

---

6) *Bildung der Alkoholbasen.*

Ph. de Clermont (*Compt. rend.* 1859. *t. XLVIII.* (*No.* 9.) *p.* 446) bemerkt zu der Abhandlung von Juncadella (dies. Journ. LXXVII, p. 30), dass er im Jahre 1855 in den *Ann de Chimie et de Phys. t. XLIV.* eine Arbeit veröffentlicht habe, in welcher er p. 335 sagt, dass der Phosphorsäureäther, wenn er auf alkoholische Ammoniaklösung reagirt, zur Bildung von Aethylamin Veranlassung giebt. Die Reaction geht bei erhöhter Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren vor sich.

Es zeigt dieser Versuch, welcher älter als der Juncadella's ist, die Bildung einer Alkoholbase durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether einer mineralischen Sauerstoffsäure.

7) *Krystallisirtes Kupferoxyd.*

Beim Umbau des Röstofens auf der Muldener Hütte bei Freiberg fand sich in der Nähe des Fuchses auf der Heerdsohle eine mehrere Linien dicke krystallinische Schicht, und in Höhlungen derselben hie und da ausgebildete schwarze Krystalle, welche Jenzsch (Pogg. Ann. CVII, 647) als rhombische Prismen erkannte mit deutlicher Spaltbarkeit nach den Flächen des brachydiagonalen Domas, häufig Zwillingskrystalle.

Die Krystalle bestanden nach Richter's Untersuchung aus reinem Kupferoxyd, hatten lebhaften Metallglanz und beinahe die Härte des Flussspaths. Bruch muschlig, Farbe und Strich eisenschwarz.

Ihre Entstehung schreibt der Verf. einer Zersetzung des Chlorkupfers durch Wasserdampf zu, da nämlich jener Röstofen zur Bearbeitung des Kupfersteins mit Kochsalz behufs der nochmaligen Entsilberung nach Augustin's Methode diente.

---

8) *Ueber den Triphylin von Bodenmais.*

Bei der Unsicherheit, die über die Formel dieses Minerals zur Zeit noch herrscht, hat F. Oesten die Analyse desselben nach einer andern als bisher angewandten Methode vorgenommen (Pogg. Ann. CVII, 436).

Das hellgraugrüne, an vielen Stellen dunkelblaugrüne Mineral, welches hie und da Turmalin eingesprengt enthielt, wurde zerstossen und von ihm nur die hellgraugrünen Stücke verwandt. Spec. Gew. = 3,545 — 3,561. Im Glasrohr decrepitirend, geringe Spur Wasser gebend, sich schwärzend. Vor dem Löthrohr schmilzt es zu dunkel stahlgrauer Kugel. Lithionreaction.

Es wurde in Salpetersäure gelöst, filtrirt, mit Quecksilber im Wasserbad verdampft bis zur völligen Verjagung freier Säure, mit heissem Wasser ausgezogen und im Rückstand durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali Eisenoxyd abgeschieden und Phosphorsäure in der Lösung bestimmt.

Die im Filtrat enthaltenen Basen vereinigte man nach Verjagung des Quecksilbers bei schwacher Hitze mit dem Eisenoxyd und trennte auf gewöhnliche Art: Kalk durch Oxalsäure, Magnesia durch Glühen des Nitrats. Die drei Alkalien befreite man als salpetersaure Salze zuerst ihres Lithiongehaltes durch das Gemisch von gleichen Volumen Aether und absolutem Alkohol, und glühte sie darauf mit Salmiak, um sie wie üblich mittelst Platinchlorids zu scheiden.

Die Analyse ergab in 100 Th.:

			Sauerstoff.	Verhältniss.
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	44,189		24,767	5
$\dot{Fe}$	38,215	8,482		
$\dot{Mn}$	5,630	1,266		
$\dot{Ca}$	0,758	0,205		
$\dot{Mg}$	2,390	0,955	15,335	3,09
$\dot{Li}$	7,687	4,231		
$\dot{K}$	0,040	0,007		
$\dot{Na}$	0,738	0,189		
$\dddot{Si}$	0,400			
	100,047			

Hieraus ergiebt sich also die schon von Fuchs vorgeschlagene Formel $\dot{R}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Die sonst übliche Trennungsmethode des Lithions vom Kali, nämlich durch Platinchlorid erst das Kali auszufällen, ist durchaus verwerflich, weil das niedergefallene Platinchloridkalium beträchtliche Mengen Lithiumplatinchlorid enthält.

---

9) *Bestimmung freier Borsäure und Flüchtigkeit derselben.*

Die Methode H. Rose's, nach welcher die Lösung freier Borsäure mit einem bekannten Gewicht kohlensauren Natrons eingedampft und aus dem Kohlensäuregehalt der geglühten Masse die aufgenommene Borsäure berechnet wird, hat F. G. Schaffgotsch (Pogg. Ann. CVII, 427) dahin abgeändert, dass man die Kohlensäurebestimmung erspart, indem man nicht weniger als 1 und nicht mehr

als 2 Atome Alkalisalze auf 1 At. Borsäure anwendet. Es versteht sich von selbst, dass zu diesem Behuf die Menge der zu bestimmenden Borsäure annähernd bekannt sein muss.

Diese Methode hat vor der Rose's den Vorzug, dass alle Kohlensäure des Alkalis durch die Borsäure innerhalb jener Grenze ausgetrieben wird, und dass die geglühte Masse völlig gewichtsbeständig ist, während sowohl saure als sehr basische Alkaliborate im Glühen ihr Gewicht fortdauernd ändern, erstere durch Verlust an Borsäure, letztere durch Aufnahme an Kohlensäure. Das Verfahren hat aber die Unannehmlichkeit, dass die beim Glühen verursachte explosionsartige Gasentwickelung die Sicherheit des Resultats gefährdet, wenn man nicht die zuvörderst zur Trockne verdampfte Salzmasse allmählich löffelweise in den rothglühenden Tiegel vorsichtig einträgt.

Die zahlreichen Belegversuche für die Güte der Methode, bei denen stets kohlensaures Natron in Anwendung kam, schwankten zwischen 99,07 und 100,5 für 100 angewandte Säure, das Mittel war 99,52.

Statt der kohlensauren Alkalien können auch fertige Alkaliborate benutzt werden, aber der Verf. empfiehlt sie nur, wenn es sich um eine vorläufige Bestimmung der Borsäure handelt.

Krystallisirtes Borsäurehydrat verliert in einem dünnwandigen Gefäss im Wasserbad unaufhörlich an Gewicht, indem zuerst Wasser entweicht, bis der Rückstand die Zusammensetzung $\dot{H}\dddot{B}$ hat. Die Angabe Berzelius', dass die Hälfte des Wassers weggehe, mag auf einer zu kurze Zeit angehaltenen Erhitzung beruhen. Wird aber das Erhitzen wieder fortgesetzt, so verflüchtigt sich die Borsäure selbst und es kann mithin die Menge des entwichenen Wassers aus dem Gewichtsverlust nicht ermittelt werden. 0,01 Grm. krystallisirte Säure brauchten zu ihrer vollständigen Verflüchtigung 32½ stündiges Erhitzen im Wasserbad. Wenige Schüppchen der Säure kann man mit der Lupe allmählich verschwinden sehen.

---

10) *Analyse eines Tantalits.*

Ein Tantalit von neuem Fundort Björtboda in Finnland hat nach A. E. Nordenskjöld (Pogg. Ann. CVII, 374) folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	
Tantalsäure	83,79	15,80	16,18 : 4,83
Zinnoxyd	1,78	0,38	
Eisenoxydul	13,42	2,98	3,35 : 1
Manganoxydul	1,63	0,37	
	100,62		

Er hat die meiste Aehnlichkeit mit dem Tantalit von Tammela. Das Zinnoxyd wurde von der Tantalsäure durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel getrennt.

---

11) *Cyansaures Naphtyl und Schwefelcyannaphtyl.*

Analog den von Hofmann dargestellten Verbindungen des Phenyls hat S. Hall (Philos. Mag. (4.) XVII. No. 114. p. 304) die entsprechenden des Naphtyls gewonnen, indem er Naphtylsulfocarbamid und Naphtylcarbamid der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure unterwarf.

Das aus dem Naphtylsulfocarbamid erhaltene *Schwefelcyanphenyl* krystallisirt sehr schön, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht schmelzbar und von eigenthümlichem Geruch. Es besteht aus $C_{20}H_7, C_2NS_2$ und ist entstanden auf folgende Art

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ (C_{20}H_7)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 = C_{20}H_7, C_2NS_2 \text{ und } \left.\begin{matrix} C_{20}H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Durch Behandlung mit Naphtylamin verwandelt es sich wieder in Naphtylsulfocarbamid, welches sich sogleich unlöslich ausscheidet.

Mit Anilin bildet das Sulfocyanid eine krystallinische Verbindung, das *Phenylnaphtylsulfocarbamid*,

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5, C_{20}H_7 \\ C_2S_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2,$$

welches auch Hofmann bei dem Zusammenmischen von Schwefelcyanphenyl mit Naphtylamin erhalten hatte.

Naphtylcarbamid, darzustellen durch Destillation des oxalsauren Naphtylamins oder Zersetzung des Sulfocarbamids mittelst Kali, wird stark durch wasserfreie Phosphorsäure angegriffen, und unter den Producten findet sich auch ein wenig *cyansaures Naphtyl*, $C_{20}H_7, C_2NO_2$ (?), dessen Zusammensetzung jedoch bisher noch nicht durch Analyse festgestellt ist.

---

12) *Analyse der rohen Soda.*

Das rohe Schmelzproduct nach Leblanc's Verfahren der Sodabereitung hat Kynaston (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. XI*, 155) untersucht und besonders seine Aufmerksamkeit auf das in Wasser unlösliche Gemenge gerichtet, von dem bekanntlich Dumas, Rose, Unger u. A. annehmen, dass es wesentlich aus einem basischen Schwefelcalcium bestehe. Der Verf. läugnet eine solche Verbindung zufolge der Resultate seiner Analyse und glaubt vielmehr die Unlöslichkeit jenes Sulphurets in Wasser auf Rechnung einer Verbindung $2CaS + \dot{Ca}\ddot{C}$ setzen zu müssen. Gleichzeitig läugnet er auch die Anwesenheit von Aetznatron in dem wässrigen Auszuge. Diese Behauptungen finden aber darin ihre Erklärung, dass der Verf. wahrscheinlich ein sehr lange an der Luft gelegenes Rohproduct analysirt hat. Uebrigens ersieht man nicht, dass der Verf. die ausgelaugte Lösung und den unlöslichen Rückstand für sich untersucht hätte und die Zusammenstellung der Resultate enthält noch so viel Kalkerde als Aetzkalk aufgezählt, dass deren Betrag mit dem vorhandenen Schwefelcalcium recht wohl die Verbindung $2CaS + \dot{Ca}$ ausmachen kann.

Die Resultate sind:

In kaltem Wasser Lösliches	41
„ „ „ Unlösliches	59
Schwefelgehalt in Summa	14,565
Davon im Unlöslichen	12,882

Gesammtzusammensetzung der rohen Soda in 100 Th.:

$\dot{Na}\ddot{C}$	36,88
NaCl	2,53
$\dot{Na}\dddot{S}$	0,40
$\dot{Na}\dddot{Si}$	1,18
$\dot{Na}\bar{\dddot{Al}}$	0,69
CaS	28,68
$\dot{Ca}\ddot{C}$	3,31
CaS_2	0,43
$\dot{Ca}\bar{\ddot{S}}$	1,15
$\dot{Ca}\ddot{S}$	2,18
$\dot{Ca}$	9,27
$\dot{Mg}$	0,25
FeS	0,37
$\bar{\dddot{Fe}}$ und $\dot{Ca}_3\ddot{\dddot{P}}$	2,66
$\bar{\dddot{Al}}$	1,13
Kohle	7,01
Sand	0,90
Ultramarin	0,96
Wasser	0,21

Die in Wasser löslichen Schwefelmetalle, unterschwefligsaure und schwefligsaure Salze sind nach der vom Verf. als neu angegebenen aber schon vor mehreren Jahren von Werther empfohlenen Methode (s. dies. Journ. LV, 22) getrennt.

---

13) Berichtigung.

In diesem Journal, Band LXXVI, p. 496, habe ich angegeben, dass der Chlorkalk ebenfalls dem Zinnchlorür und der schwefligen Säure die Eigenschaft ertheile, den im Wasser gelösten Sauerstoff aufzunehmen, so wie dieses das Chamäleon und das chromsaure Kali thun. Genaue Prüfungen haben ergeben, dass diese Eigenschaft der Chlorkalk nicht besitzt. Gleiche Quantitäten Zinnchlorür oder schweflige Säure werden durch gleiche Quantitäten Chlorkalk oxydirt, gleichviel, welche Menge Wasser angewendet wird. Löwenthal.

LIX.
Ueber die alkoholische Gährung.

Von

Dr. Georg Lunge.

Obwohl sich von jeher viele Naturforscher, und vor allem Chemiker, dem Studium der alkoholischen Gährung gewidmet haben, so dass die Literatur über diesen Gegenstand eine sehr reichhaltige ist, so sind wir doch weit entfernt, einige Sicherheit nicht nur über die Theorie, sondern selbst über wesentliche Bedingungen der Gährung zu besitzen. Ja sogar von solchen Fragen, welche die Lehrbücher meist als gelöst betrachten, z. B. über die Nothwendigkeit des Luftzutritts zur Einleitung der Gährung ergeben die vorliegenden Beobachtungen, dass sie noch offen sind. Namentlich ist diess auch mit der Frage über die Wirksamkeit der Hefe der Fall. Eine Uebersicht über das, was wir wirklich hierin wissen, ist aber nur möglich durch eine vollständige, am besten historisch-kritische Aufzählung der hierhergehörigen Leistungen, und ich habe, da eine solche noch fehlt, sie im Folgenden zu geben versucht, wobei ich um Nachsicht für etwaige Lücken und Mängel bitte. — Am Schlusse führe ich noch einige eigene Versuche an, welche einen Beitrag zur Lösung der Frage liefern sollen, welche Rolle die Hefe bei der Gährung spielt.

I. Historischer Theil.

(Für die wenigen Citate, welche ich nicht selbst nachlesen konnte, habe ich jedesmal meinen Gewährsmann angegeben.)

Obwohl seit den ältesten Zeiten die Gährung des Brotes und Weines, den Aegyptern vielleicht auch die des Bieres bekannt war*), so ist es doch wohl nicht zu ver-

*) Kopp, Gesch. d. Chem. IV, 286.

wundern, dass sich die Alten nicht mit einer theoretischen Auffassung dieser Vorgänge befassten. Auch während des Mittelalters hatten die damaligen Vertreter der Chemiker, die Alchemisten, nur höchst unklare und verworrene Ansichten über diesen Punkt, wie ja über so viele andere; unter *Fermentatio* verstanden sie jeden möglichen chemischen Process, auch bei unorganischen Körpern*). Die ausgedehnteste Rolle spielt die Gährung in den Theorien der Jatrochemiker (im 16. und 17. Jahrhundert); sie erklärten namentlich auch die meisten physiologischen Vorgänge im thierischen Körper aus derselben, ohne sie jedoch näher zu untersuchen; warf man ja selbst bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts die Gasentwickelung bei der Gährung mit der beim Zusammenbringen von Säuren und kohlensauren Alkalien zusammen**).

Wichtiger sind erst die Ansichten von Willis und Stahl, weil sie in der That auffallende Aehnlichkeit mit solchen haben, welche in unserer Zeit wieder aufgestellt worden sind. So sagt z. B. Willis in der *Diatribe de fermentatione* (1659), das Ferment sei ein Körper, welcher sich in einem Zustande innerer Bewegung befinde, und es wirke auf den gährungsfähigen Körper durch Mittheilung dieser Bewegung***). Oefter erwähnt wird Stahl's Anschauung (ausgesprochen 1697 in der *Zymotechnia fundamentalis*), welche im Wesentlichen ganz auf dasselbe hinausläuft. Seine Ansichten über die bei der Gährung auftretenden Zersetzungen waren natürlich ganz unklar; doch betrachtete er schon den Weingeist nicht als Educt, sondern als Product des gährungsfähigen Körpers, was 1776 von Wiegleb wieder bestritten wurde†). Kurz vor letzterem hatte man gefunden, dass das bei der alkoholischen Gährung entwickelte Gas identisch mit dem damals „fixe Luft“ genannten sei††).

*) Kopp, Gesch. d. Ch. p. 286—289.
**) A. a. O. p. 290.
***) A. a. O. p. 293.
†) A. a. O. p. 296.
††) A. a. O. p. 296

Leeuwenhoek untersuchte schon 1680 die Bier- und Weinhefe mikroskopisch*). Nach ihm sollen je 6 Hefekügelchen zu einer grösseren Kugel gruppirt sein; seine Abbildungen stellen nur Wachsmodelle vor, welche er sich von dieser Gruppirung machte, nicht, wie man gewöhnlich angiebt**), die Hefezellen selbst. Er glaubte ferner, dass sich die Getreidekörner bei der Biergährung im warmen Wasser auflösten und beim Erkalten zum Theil sich wieder als Hefe ausschieden; eine Wirkung bei der Gährung schrieb er aber der letzteren nicht zu. Ueber die Gasentwickelung dabei vermochte er sich keine Rechenschaft zu geben.

Erst Lavoisier begründete eine wirklich wissenschaftliche Behandlung dieses Themas (*Traité élémentaire de chymie* 1789). Er zeigte, schon gestützt auf Quantitätsverhältnisse, dass die Elemente des Zuckers sich bei der Weingährung in Kohlensäure und Alkohol spalten; merkwürdig ist es nur, dass das Endresultat stimmt, obwohl die Berechnung im einzelnen, wie es damals nicht anders sein konnte, von der Wahrheit bedeutend abweicht***).

Manche irrthümliche Ansicht machte sich bald nach ihm noch geltend. So behauptete Fabbroni (1787 u. 1799), dass der Alkohol im gegohrenen Weine nicht fertig gebildet sei, sondern erst bei der Destillation desselben als Zersetzungsproduct entstehe†). Berthollet vertheidigte noch 1803 diese Ansicht††), welche erst 1811 durch Brande†††) und namentlich 1813 durch Gay-Lussac††††) widerlegt wurde. Letzterer erwies auch die Unrichtigkeit von Fabbroni's Ansicht, dass die Kohlensäure bei der Gährung durch Verbindung zwischen dem Kohlenstoffe des

---

*) Ein Brief von 1680 ist publicirt in „*Arcana naturae detecta ab Antonio van Leeuwenhoek. Delphis Batav. 1697. p. 1—7.*

**) Z. B. Turpin. (*Mém. de l'Institut 17, 140*).

***) Kopp, II. p. 297.

†) A. a. O. p. 298.

††) A. a. O.

†††) A. a. O.

††††) *Ann. de Chim. LXXXVI, 175.*

Fermentes und dem Sauerstoff des Zuckers entstehen solle etc.*). Was endlich die Ansicht Fabbroni's betrifft, dass in den Weintrauben Zucker und Ferment sich in besonderen Zellen befinden, und dass nur desshalb unverletzte Trauben nicht in Gährung gerathen, so hat wohl zuletzt Quevenne diese nicht unbedingt verworfen**).

Viel wichtiger waren die Untersuchungen von Thénard (1803)***). Er kam nach zahlreichen Versuchen mit Fruchtsäften zu dem Resultate, dass sich bei jeder geistigen Gährung eine „*matière animale*“ absetze, welche der Bierhefe vollständig analog sei, und dass gerade diese die Gährung bewirke, als Ferment diene. Von welcher Wichtigkeit die hiermit erfolgte Einführung der Hefe in die Theorie der Gährung war, ist klar; sie stellte zuerst einen rationellen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Arten der geistigen Gährung her. Thénard hielt es für höchst wahrscheinlich, dass die Hefe, das eigentliche Ferment, kein secundäres Product der Gährung sei. Um dieses zu erweisen, liess er reinen Zucker mit Hefe gähren; letztere untersuchte er vor und nach der Gährung und fand nach derselben den Stickstoffgehalt vermindert, zuletzt ganz verschwunden; wohin aber der Stickstoff kommt, erklärt er nicht ermitteln zu können. Nicht so frei von Conjecturen hielt er sich freilich in Bezug auf die Kohlensäure, die er, wenigstens im Anfange, aus dem Kohlenstoffe des Fermentes und dem Sauerstoffe des Zuckers zusammentretend dachte; dadurch solle dann der Zucker zur weiteren Zersetzung in Kohlensäure und Weingeist angeregt werden.

Das Resultat von Proust's Beobachtungen (1806)†), dass nämlich syrupartige Zuckerlösungen (*sucre liquide*) an und für sich ohne Ferment gähren, ist sehr leicht daraus zu erklären, dass er nur ganz unreine Zuckerlösungen wie

---

*) *Ann. de Chim. XCV, 311.*

**) *Journ. de Pharm. 1838. p. 329* nach dies. Journ. XIV, 458.

***) *Ann. de Chim. XLVI, 294.*

†) *Ann. de Chim. LVII. 240.*

Melasse anwendete. Viel werthvoller sind die Untersuchungen von Chaptal 1810)*), welcher das Ferment wieder in sein Recht einsetzte und ausserdem Ermittelungen über die zur Gährung nöthige Wassermenge und Temperatur anstellte; auch die Gegenwart von Luft hielt er für nothwendig, ohne diess jedoch durch genauere Versuche nachzuweisen.

Weit bekannter sind die Versuche von Gay-Lussac über denselben Gegenstand (1810)**), welche noch jetzt in allen Lehrbüchern als Grundversuche über einige der wichtigsten Punkte in der Lehre von der Gährung beschrieben werden; ich will desshalb nur anführen, dass er nicht, wie man meist angiebt, seine Experimente in Kohlensäure, sondern in Wasserstoffgas ausführte. Sein Endresultat war bekanntlich, dass zur Einleitung der Gährung eine wenn auch nur geringe Quantität Luft oder Sauerstoffgas nöthig sei; wenn man zu Traubensaft, der in Wasserstoffgas unter Quecksilber ausgepresst ist, nur eine Blase Sauerstoffgas zulasse, oder dieses auch in der Flüssigkeit selbst durch den galvanischen Strom erzeuge, so trete Gährung und Hefenbildung ein. Aus der letzten Angabe hat man folgern wollen, dass die Hefe durch *generatio spontanea* in der gährenden Flüssigkeit entstehe; weil das durch Hitze erhaltene Sauerstoffgas und noch mehr das galvanisch erzeugte unmöglich Keime lebender Organismen enthalten konnten. Aber Helmholtz hat nicht nur darauf aufmerksam gemacht, dass die Verbindungsröhren im ersten Falle wenigstens organische Keime enthalten konnten***), sondern hat auch, wie später näher angegeben werden wird, durch eigene Versuche die von Gay-Lussac widerlegt. In anderer Richtung haben diess Doebereiner, Gmelin, Doepping, Struve und Karsten gethan (s. unten), und auch den ersten Schluss Gay-Lussac's dass Sauerstoffgas für die Einleitung der alkoholischen Gährung erforderlich sei, wankend gemacht;

---

*) *Ann. de Chim. LXXV, 96.*

**) *Ann. de Chim. LXXVI, 245.*

***) Müller's Archiv für 1843. p. 458.

ihre Versuche waren zum Theil viel sorgfältiger als die Gay-Lussac's angestellt. Es scheint mir demnach, dass die grosse Berücksichtigung, welche den letzteren geschenkt wird, mehr auf Rechnung des sonstigen Ruhmes dieses ausgezeichneten Chemikers, als auf ihren wirklichen Werth zu stellen ist. — Einige andere Untersuchungen Gay-Lussac's sind schon bei Fabbroni erwähnt worden.

Etwas später (1812—1828) fallen Doebereiner's Arbeiten. Er fand einzelne bemerkenswerthe Thatsachen; wie 1812, dass der aus Weizenstärke bereitete Syrup durch Kohlenpulver in Gährung versetzt werde, nicht aber eine reine Zuckerlösung*); 1814, dass die gährungserregende Kraft der Hefe durch starken Alkohol zerstört werde, wobei er zugleich eine von Kieser auf seinen Wunsch veranstaltete mikroskopische Untersuchung der Hefe anführt**). (Kieser beschreibt die Hefe als „kleine runde fast gleichgrosse durchsichtige Körper ohne Bewegung".) 1816 behauptete Doebereiner, dass das Ferment bei der Gährung weder etwas empfange, noch verliere***); 1817, dass der Zucker bei der Gährung genau 48,60 p.C. Kohlensäure und 51,40 p.C. Alkohol gebe†), was sich freilich leider als unrichtig erwiesen hat. Wichtig ist seine Beobachtung von 1822††), welche er 1828†††) wiederholte, dass Kirschen, Weinbeeren, Johannisbeeren in einer mit Kohlensäure gefüllten Glocke zuerst viel Kohlensäure absorbiren, dann in volle Gährung gerathen und eine Menge Kohlensäure entwickeln. Er schloss daraus, dass Sauerstoff den Eintritt der Gährung nur desshalb bewirke, weil er Veranlassung zur Bildung von Kohlensäure gebe. Uebrigens hatte Dumont schon 1819 gefunden, dass Weintrauben,

*) Schweigger's Journ. für Chem. u. Phys. V, 285.
**) Schweigg. Journ. XII, 229.
***) Schweigg. Journ. XVII, 189.
†) Schweigg. Journ. XX, 213.
††) Gilb. Ann. LXXII, 430.
†††) Schweigg. Journ. LIV, 418.

Kirschen und Birnen in Kohlensäuregas gähren*); Gmelin bestätigte diess durch eigene Versuche mit Kirschen**); über Doepping und Struve vergleiche weiter unten. Hingegen bemerkt Berzelius***), dass Doebereiner's Versuche auch sehr der Bestätigung bedürfen, was die völlige Abwesenheit des freien Sauerstoffs in der Kohlensäure beträfe; auch Versuche von Saussure†) widersprechen den Resultaten Doebereiner's und der Anderen. — 1824 hatte letzterer einen wissenschaftlichen Streit mit Schweigger, welcher behauptete, die Gährung sei eine Wirkung der Elektricität, indem Ferment, Zucker und Wasser eine grosse Anzahl kleiner elektrischer Paare bildeten. Doebereiner bekämpfte diese Ansicht, welche auch sonst keinen Anklang gefunden hat††).

Colin veröffentlichte 1825 mehrere Arbeiten, deren Resultate noch jetzt Gültigkeit haben†††). Er erwies, dass als Ferment nicht allein fertige Hefe, sondern auch eine Menge anderer stickstoffhaltiger organischer Substanzen dienen kann, was er freilich unrichtig auf alle solche bezog. Ferner stellte er eine Reihe von Versuchen über die Wirkung der Hitze auf die Hefe und die Gährung im Allgemeinen an. Noch nach dem vollständigen Trocknen bewirke Hefe eine, wenn auch schwache Gährung. Dass die auf 100° erhitzte Hefe entweder gar nicht mehr oder wenigstens sehr langsam als Ferment wirke, erkläre sich daraus, dass sie in dieser Temperatur eine grössere Cohäsion gewinne, als für ihre Wirksamkeit zuträglich sei. Beim Behandeln der Hefe mit Wasser gehe deren wirksamster Bestandtheil ins Waschwasser, welches demnach eine starke Gährung erzeuge, während der ausgewaschene

*) Joh. Trommsdorff's neues Journ. d. Pharm. III, 568 (Cit. nach Doepping und Struve, dies. Journ. XLI, 269).

**) Gmelin, Handb. 3. Aufl. II, 1103.

***) Berz. Lehrb. 4. Aufl. VIII, 80.

†) *Biblioth. univ. d. Genève 32*, *180* (Cit. nach Loewig, Chem. d. org. Verb. 2. Aufl. I, 231).

††) Schweigger in Schweigg. Journ. XL, 239; XLI, 460; Doebereiner ebend. XLI, 457.

†††) *Ann. de Chim. et de Phys. XXVIII*, *128; XXX*, *42.*

Rückstand nur geringe Gährung hervorrufe. In allen diesen Dingen fand Colin die Weinhefe ganz analog der Bierhefe. Die erste Ursache der Gährung suchte er in der Elektricität; sodann in der Uebertragung der Zersetzung des Ferments auf den Zucker.

Merkwürdig ist es, dass Desmazières, welcher zuerst (1826)*) die Hefezellen abbildete und sehr genau beschrieb (über Leeuwenhöek vergl. oben), deren Zusammenhang mit der Gährung gar nicht erkannte und sie als *Mycoderma cerevisiae Desmaz.* zu den „*Animalcula monadina*" stellte; es muss ihn zu dieser sonderbaren Ansicht eine zufällige Strömung auf dem Objectglase seines Mikroskops veranlasst haben, da er von lebhafter Bewegung der einzelnen Kügelchen spricht.

Braconnot untersuchte 1831 mit vielem Fleisse die Weinhefe**), freilich ein zu Untersuchungen über das Ferment überhaupt gar nicht geeignetes Object, da sie eine Menge fremder Beimengungen, wie weinsaurer Salze und dergl. enthält. Braconnot will ihre eigentliche „*matière animale*" durch kohlensaure Alkalien ausgezogen und durch Essigsäure wieder niedergeschlagen haben; dieser Stoff sei sehr löslich in Alkalien, werde aber beim Kochen schwer löslich, und diese grössere Cohäsion bewirke, dass er dann nicht mehr gährungserregend wirkt (vergl. oben Colin). Ferner will er aus der Hefe eine fette, weisse, wachsähnliche und eine grüne, chlorophyllartige Substanz ausgezogen haben.

In Berzelius' Lehrbüchern finden sich weniger eigene Beobachtungen, als theoretische Anschauungen über die Gährung. In der ersten Auflage, übersetzt von Wöhler 1827) sprach er über die bewegende Ursache der Gährung noch keine entschiedene Ansicht aus; doch verglich er schon die Wirkung des Fermentes auf den Zucker mit der des Goldoxyds auf das Wasserstoffsuperoxyd. Doebereiner's Beobachtung der Gährung von Traubenzuckersyrup mit Kohle fand er freilich bei der Wieder-

---

*) *Ann. d. scienc. nat. X, 43.*

**) *Ann. de chim. et de phys. XLVII. 59.*

holung nicht bestätigt; weder Blutlaugenkohle, noch Holzkohle, noch Platinschwamm gaben ein positives Resultat*). In der vierten Auflage dagegen (1839) erklärte er die Wirkung der Hefe ganz entschieden aus der „katalytischen Kraft"**). Dass das Ferment nach einiger Zeit unwirksam werde, komme daher, dass der Gährungsprocess auf jenes zurückwirke; dabei werde es allmählich in seiner Zusammensetzung verändert und verliere seine katalytische Kraft, ohne dass aber diese Aenderung in einer Auswechselung der Bestandtheile zwischen Zucker und Ferment ihren Grund habe***). Ueber die „katalytische Kraft", welche bekanntlich mit Mitscherlich's „Contactwirkung" zusammenfällt, will ich nur das Urtheil von Gerhardt†) anführen, dem ich vollständig beistimmen muss: Es ist diess eben gar keine Erklärung, da ja alle Körper, um chemisch auf einander zu reagiren, in unmittelbarem Contact stehen müssen; es heisst diess also wahrlich nicht einen unbekannten Vorgang erklären, sondern nur ein griechisches Wort an die Stelle eines einheimischen setzen. — Von der (jetzt allgemein geltenden) Ansicht von Schwann, Kützing u. s. f., dass die Hefekügelchen organisirte Wesen seien, wollte Berzelius durchaus nichts wissen††).

Eine neue Epoche für die Kenntniss der Hefe und damit auch der Gährung, datirt sich von Kützing's und Cagniard-Latour's fast gleichzeitigen Untersuchungen, im Jahre 1837. Zwar hatte schon Kieser die Hefe mikroskopisch untersucht (s. oben), aber nicht für einen lebenden Organismus gehalten; auch Desmazières' Untersuchung und sonderbarer Irrthum ist schon erwähnt. Doch erst jene Forscher, denen sich bald noch Quevenne, Schwann, Turpin und Mitscherlich anschlossen, brachten die Thatsache zur Geltung, dass die Hefe aus

*) III, 942 Anm.

**) VIII, p. 80.

***) VIII, p. 87.

†) *Traité de chimie organique. IV, 538.*

††) Berzel. Jahresb. übers. von Wöhler. 1839 p. 401; 1840 p. 558; vergl. auch weiter unten.

den Zellen einer mikroskopischen Pflanze besteht, welche zwar den Pilzen sonst in vieler Beziehung analog ist, sich aber von ihnen dadurch sehr wesentlich unterscheidet, dass bei ihr nie ein Mycelium auftritt. Ihre eigentliche Stellung im Pflanzenreiche ist daher äusserst unklar; Kützing stellt sie zu den Algen*), viele andere zu den Pilzen; noch andere sehen sie für primitive, zu keiner bestimmten Pflanzenfamilie zu rechnende Zellen an.

Cagniard-Latour also untersuchte 1837**) die Hefe sehr genau mikroskopisch, constatirte ihre pflanzliche Natur, beobachtete ihre Vermehrung etc.; auch den nach der Gährung bleibenden Rückstand untersuchte er näher und fand ihn bestehend aus zersprengten oder zerriebenen Hefezellen untermengt mit unverletzten; nur letztere sollen nach ihm das Vermögen haben, von neuem Gährung zu erregen. Ueberhaupt schrieb er dieselbe ausschliesslich dem Lebensprocesse der Hefezellen zu, eine Ansicht der sich bekanntlich einige der bedeutendsten Naturforscher angeschlossen haben, und welche auch noch jetzt viele Anhänger zählt. Um sie zu erweisen, wiederholte Cagniard-Latour den bekannten Gay-Lussac'schen Versuch mit genauerer mikroskopischer Untersuchung. Er zerdrückte Weinbeeren in Wasserstoffgas über Quecksilber; prüfte nach 14 Tagen, in denen sich kein Gas, sondern nur ein Absatz gebildet hatte, den letzteren und fand ihn amorph; nachdem nun Luft unter die Glocke getreten war, stellte sich Gährung ein und jetzt fanden sich im Absatz eine Menge Hefezellen***). Auch bei anderen Versuchen, in denen er Traubensaft etc. bei Luftabschluss gähren liess, zeigte sich ihm stets ein Absatz von Hefezellen. Daraus folgerte er, freilich unberechtigt, dass ihre Sporen im Traubensafte enthalten seien und durch den Sauerstoff zur Entwickelung angeregt würden.

Ohne von Cagniard-Latour's Untersuchungen

---

*) Als *Cryptococcus cerevisiae Kg. Spec. Algar. 1849. p. 146.*

**) *Ann. de Chim. et de Phys. LXVIII, 206.*

***) A. a. O. p. 216.

Kenntniss zu haben, fand gleichzeitig Kützing*) ganz dieselben Resultate in Bezug auf den organischen Charakter der Hefe, welche er genau mikroskopisch untersuchte; auch er hielt die Gährung für nichts als eine Wirkung des Lebensprocesses der Hefezellen auf den Zucker, welche dessen Zersetzung bewirke.

Um dieselbe Zeit fand Schwann**), dass eine gekochte organische Substanz oder gährungsfähige Flüssigkeit, wenn man beim Erkalten und später ausgeglühte Luft hinzutreten lasse, nicht faule oder gähre; es müsse dazu entweder ungekochte organische Substanz oder ungeglühte Luft angewendet werden. Im Traubensafte trete Gasentbindung erst nach Entwickelung der Hefe auf. Gifte, welche nur Infusorien, nicht Pflanzen tödten, hindern nur Infusorienfäulniss, nicht Weingährung oder Schimmelfäulniss; Gifte, welche sowohl Pflanzen als Thiere tödten, hindern Fäulniss und Gährung. Aus allen diesen Thatsachen zog Schwann den Schluss, dass Gährung und Fäulniss nur eintreten können durch Mitwirkung von Pilzen resp. Infusorien. Indessen gesteht er selbst***), dass zuweilen die Flüssigkeit auch in der geglühten Luft gegohren habe. — Noch fester sprach er seine Ueberzeugung, dass die Gährung durch die Lebensthätigkeit der Hefe hervorgerufen werde, 1839 aus†). Unter anderem setzte er zu einer gährenden Flüssigkeit Lakmustinctur; durch deren Röthung glaubte er nun zu erkennen, dass die Kohlensäureentwickelung immer von der Hefe ausgehe. Freilich übersah er hierbei, dass die Gasblasen sich in einer Flüssigkeit überhaupt nur von festen Körpern aus entwickeln, dass also sein Versuch nicht das Mindeste für seine Anschauung beweisen konnte. — Ure wiederholte Schwann's Versuche mit gleichem Erfolge††).

---

*) Dies. Journ. XI, 385.

**) Pogg. Ann. XLI, 184.

***) A. a. O. p. 188 Anm.

†) Mikroskop. Unters. über d. Uebereinstimmung in d. Structur u. d. Wachsthum der Pflanzen u. Thiere. 234 Anm.

††) *Bibl. univ. d. Genève 1839 Oct.* (Cit. nach Löwig, Chem. der organ. Verb. 2. Aufl. I, 227.

Quevenne entdeckte 1838 zunächst im diabetischen Harn ein eigenes Ferment, welches sich bei der Prüfung als mit der Bierhefe mikroskopisch identisch erwies*).

Dann dehnte er seine genauen mikroskopischen und chemischen Untersuchungen auf die Hefe des Bieres, der Trauben-, Möhren- und vieler anderer Pflanzensäfte aus und fand sie überall identisch**); erst auf diese Weise wurde Thénard's Behauptung (s. oben) streng wissenschaftlich erwiesen. Eine Elementaranalyse der Hefe wagte jedoch Quevenne noch nicht anzustellen, weil er bemerkte, dass diese ihre chemische Zusammensetzung fortwährend ändere. Später stellte er Gährungsversuche mit gewaschener Hefe, dem Waschwasser davon, mit getrockneter Hefe etc. an, und untersuchte namentlich auch die für die Gährung nachtheiligen und förderlichen Substanzen***).

Noch in dasselbe Jahr fällt die Arbeit von Turpin†). Er beobachtete namentlich die Fortpflanzung der Hefezellen durch Knospung in der Biermaische; sie sollen nach ihm augenscheinlich durch Umwandlung der Stärkekörner in dem Perisperm der Gerste entstanden sein††). Einen fast noch eigenthümlicheren Ursprung schrieb er den Hefezellen zu, welche sich in einer Zuckerwasser und Eiweiss enthaltenden, in eine offene Röhre ausgehenden Flasche bildeten; diese sollen aus den Kügelchen entstehen, welche das frische Eiweiss unter dem Mikroskop zeigt (bekanntlich Fettkügelchen). Uebrigens gab er an, da sich die einzelnen Kügelchen zu kleinen Bäumchen vereinigt zeigten, wie man diess allerdings bei jeder Gährung sehen kann, sie gingen in einen echten Leptomitus über, den er *Leptomitus albuminis* nennt†††). Auch er erklärte die Gährung für einen „vitalen Act“††††), und hielt die Gegen-

---

*) *Journ. de Pharm. Janv. 1838* u. dies. Journ. XIV, 307.

**) Ebend. *Juin 1838 p. 265* u. dies. Journ. XIV, 328.

***) Ebend. *Jeuill. 1838 p. 329* u. dies. Journ. XIV, 458.

†) *Mém. de l'Inst. 17, 93.*

††) A. a. O. p. 107.

†††) p. 129.

††††) p. 152.

wart von organisirten Wesen für unumgänglich nöthig zur Alkohol- (und Essig-)Gährung.

Nachdem alle diese Untersuchungen vorausgegangen waren, musste es jedenfalls ungerechtfertigt erscheinen, wenn Berzelius die Ansicht Schwann's, dass die Hefekügelchen lebende Organismen wären, für eine „wissenschaftlich-poetische Fiction“ erklärte; seine Ansicht, dass sie unorganisirte Materie seien, suchte er mit der Beobachtung von Ehrenberg zu stützen, dass sich amorphe Niederschläge unorganischer Stoffe unter dem Mikroskop häufig als Kügelchen zeigen, welche zu geradlinigen oder ästigen Figuren gruppirt sind*). Die vielfältigen directen Beobachtungen über das Wachsthum und die Vermehrung der Hefe, sowohl die seiner Vorgänger, als namentlich die späteren von Mitscherlich, widerlegen die Anschauung von Berzelius ganz entschieden. Später**) sprach sich derselbe auch nicht mehr in so schroffer Weise als früher über diesen Gegenstand aus.

Sehr grosses Aufsehen machten die von Liebig 1839***) aufgestellten Ansichten, deren Grundzüge sich schon vor fast 200 Jahren bei Willis und Stahl finden. Nach Liebig ist die Ursache der Gährung, Fäulniss und Verwesung die Fähigkeit, welche ein in chemischer Action (Zersetzung oder Verbindung) begriffener Körper besitzt, in einem anderen, ihn berührenden Körper dieselbe Thätigkeit hervorzurufen. So könne man mit einer Flamme eine andere anzünden; Platin löse sich für sich nicht in Schwefelsäure, wohl aber in Legirung mit Silber; Mangansuperoxyd, Silberoxyd, Bleioxyd zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie dabei selbst zerfallen; ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff könne nicht zu Salpetersäure verbrannt werden, wohl aber, wenn Wasserstoff hinzugefügt werde etc. — Das Ferment sei nun ein in fortwährender Metamorphose begriffener Körper; es bringe die Fäulniss und Gährung

*) Berz. Lehrb. übers. von Wöhler. 4. Aufl. VIII, 84.
**) Berzelius Jahresb. 1845, p. 540.
***) Ann. Pharm. 30, 250 ff., 363 ff.

nicht in Folge einer eigenthümlichen Erregung, sondern in Folge der Veränderung hervor, welche es selbst erleide, sein unlöslicher Theil bewirke desshalb auch keine Gährung. Contactwirkung finde hier auch nicht statt; denn Uebergiessen mit Alkohol oder Entziehung der Luft vernichte die gährungserregende Kraft der Hefe. Das Ferment sei mithin kein eigenthümlicher Körper, welcher Zersetzung bewirke, sondern nur Träger einer Thätigkeit, die sich indessen über die Sphäre des in Zersetzung begriffenen Körpers hinaus erstrecke; es sei auch kein belebtes Wesen, welches sich vom Zucker ernähre und dessen Excremente dann Kohlensäure und Alkohol wären. Es zerfielen also bei der Gährung zusammengesetzte Atome einer höheren Ordnung in zwei oder mehrere minder complexe Atome einer niederen Ordnung in Folge einer Aufhebung des Gleichgewichts in der Anziehung ihrer Elemente; eine solche Störung könne bewirkt werden durch Wärme, durch Berührung mit einem differenten Körper, oder durch den Einfluss eines in Metamorphose begriffenen Körpers, und letzterer Fall trete bei der Gährung ein. Hierauf suchte Liebig die Gesetze der Mechanik direlt anzuwenden*). Es existire nämlich in jeder Verbindung ein statisches Moment von Kräften die sie zusammenhalten, das Beharrungsvermögen der Atome wirke dabei als besondere Kraft. Bei jeder Zersetzung nun trete Bewegung der Atome ein; es seien auch die Atome des Fermentes in einer beständigen Zersetzung und darum in einer unaufhörlichen Bewegung begriffen; diese Bewegung theilen sie auch den Atomen der Elemente des Zuckers mit; letztere hören auf in dem Zustande zu beharren, in dem sie Zucker bilden und ordnen sich nach ihren besonderen Verwandtschaften. — Freilich ist es grade nach den Gesetzen der Mechanik undenkbar, wie eine so geringe Menge Hefe (2½ p.C.) die ganze Menge der Atome des Zuckers in Bewegung bringen soll; oder warum diese letztere aufhört, wenn man den Anstoss gebenden Körper, die Hefe, durch Filtration entfernt, da sie doch auch nach

*) A. a. O. p. 365.

der Entfernung und bewegenden Ursache von selbst weiter gehen müsste. Ferner hat Traube*) darauf aufmerksam gemacht, dass nach Liebig's Theorie folgerecht alle Körper, die sich leicht an der Luft oxydiren, die Verbrennung anderer neben ihnen befindlicher, leicht oxydabler Körper veranlassen müssten; dass diess aber nicht der Fall sei, hat er durch directe Versuche mit Schwefelkalium oder Pyrogallussäure und Traubenzucker erwiesen. Auch die von Liebig angeführten (oben erwähnten) Beispiele von Mittheilung der Zersetzung werden von Berzelius**) zum Theil direct entkräftet: Platin löst sich zwar in Legirung mit Silber in Salpetersäure, nicht aber verbunden mit Eisen, Zink, Kupfer, Quecksilber; dass bei der Entzündung eines Gemenges von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff Salpetersäure entsteht, rührt nur davon her, dass sich gleichzeitig Wasser bildet, mit dem sie sich verbinden kann; dass man mit einer Flamme eine andere zu entzünden vermag, ist doch nur Folge der Temperaturerhöhung. Demnach kann Liebig's Theorie (vergl. auch seine späteren Ansichten) nicht als genügend angesehen werden.

1840 gab Löwig an, dass der Rohrzucker durch die Hefe in Trauben- oder Fruchtzucker übergeführt wird, und dass nur die letzteren beiden direct gährungsfähig sind***); H. Rose erwies diesen Umstand durch Versuche†). Hess hatte schon früher die Fähigkeit des Milchzuckers, in alkoholische Gährung überzugehen, gefunden††), aber nicht erkannt, dass auch dieser sich vorher in Fruchtzucker umsetzt.

Die mit Berzelius' Ansichten im wesentlichen übereinstimmenden Mitscherlich's publicirte dieser zuerst†††). Seine Ansicht, dass die Gährung durch Contact-

*) Pogg. Ann. CIII, 331.

**) Jahresb. 1841, p. 454.

***) Chem. d. org. Verb. 1. Aufl. I, 327.

†) Pogg. Ann. LII, 193.

††) Pogg. Ann. XLI, 194.

†††) Monatsber. d. Berl. Acad. Dec. 1841. p. 392. Pogg. Ann. LV, 225 (1842).

wirkung der Hefe auf den Zucker hervorgebracht wird, stützte er auf eigene Versuche, welche allerdings nachwiesen, dass nur bei unmittelbarer Berührung der Hefe mit der gährungsfähigen Flüssigkeit wirklich Gährung eintritt. Wurde nämlich eine mit Hefe gefüllte Röhre unten durch Filtrirpapier verschlossen, so fand die Gasentwickelung doch immer nur in der Röhre selbst statt, indem für den durch Endosmose hineindringenden Zucker der gebildete Alkohol zum Theil hinausdrang; daraus schloss nun Mitscherlich, dass nicht der lösliche Theil, sondern nur die Oberfläche der Hefe die Gährung bedinge. Ferner enthält der Aufsatz Beobachtungen über Entstehung, Wachsthum und Fortpflanzung der Hefe. Ausführlich sind letztere in seinem Lehrbuche (1844) niedergelegt*). Die Hefe entstehe nicht durch die in der Luft enthaltenen Keime, sondern von selbst aus dem Pflanzeneiweiss, Kleber etc. Die Vermehrung der Oberhefe durch Sprossung beobachtete Mitscherlich direct unter dem Mikroskop; die der Unterhefe konnte er nicht wahrnehmen. Nach dem Schlusse der Gährung finde sich der Kohlenstoffgehalt der Hefe unverändert, der Wasserstoffgehalt grösser, der Stickstoffgehalt um die Hälfte geringer als von frischer Hefe. Als ganz irrig erweist er an derselben Stelle die Ansicht, dass die Hefe vermöge ihrer Lebenskraft die schwache chemische Verwandtschaft zwischen den Atomen des Zuckers überwinde, um sich das zu ihrer Nahrung nöthige Material anzueignen; denn nur dann könnte man diess annehmen, wenn eines der Zersetzungsproducte eben dieses Material wäre; diess trifft aber weder bei Kohlensäure noch bei Alkohol zu. Auch sei überhaupt die Hereinziehung der Lebenskraft unstatthaft. Was gegen Mitscherlich's eigene Theorie zu bemerken ist, vergl. oben bei Berzelius. — 1843 hatte jener die Gährungsfähigkeit des Caramels und die Anwesenheit von Vibrionen in faulenden Substanzen entdeckt;

*) Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. I, 370.

von letzteren leitete er die Fäulniss her, analog wie die Gährung von der Hefe*).

Sehr wichtige Beobachtungen publicirte 1843 Helmholtz**). Gay-Lussac's Versuch, nach welchem in Wasserstoffgas ausgepresster Traubensaft durch eine Blase Luft in Gährung versetzt worden war, schien ihm ungenügend angestellt (vergl. oben); er suchte daher festzustellen, ob es für die Gährung von Bedeutung sei, wenn die zutretende Luft vorher erhitzt wird. Uebrigens wiederholte er zu diesem Zwecke nicht den Versuch von Gay-Lussac selbst, sondern den von Schwann mit einer kleinen Modification des Apparates. Bei Anwendung dieses Verfahrens blieben Theile von Thieren, Fleischstücke, klare Leimlösung oder Traubensaft selbst in den heissesten Zeiten des Sommers nach 8 Wochen in Geruch, Geschmack, Ansehen und in ihrem Verhalten gegen Reagentien unverändert; eine geringe Quantität ungeglühter Luft aber bewirkte schon nach 2 Tagen vollständige Fäulniss oder Gährung***). Da Gay-Lussac durch elektrolytisch ausgeschiedenes Sauerstoffgas in Traubensaft Gährung hervorgerufen haben wollte, so schloss Helmholtz dieselben Objecte wie früher ausgekocht ein und bewirkte durch einen mittelst Platindrähten zugeführten elektrischen Strom Wasserzersetzung; aber es zeigte sich, im Widerspruch mit Gay-Lussac, nie Gährung. — Weil es nun scheinen konnte, als ob das Ausglühen der Luft die in derselben enthaltenen organischen Keime zerstört habe, und dass eben dieses die Gährung verhindere, so versuchte er, ob directe Berührung mit der Hefe zur Gährung nöthig sei (ähnlich wie Mitscherlich), und brachte desshalb den gährungsfähigen Körper in einem unten durch Blase verschlossenen Rohre in eine gährende Flüssigkeit; die Flüssigkeit in dem ersteren Rohre gohr nicht. Fleisch mit

---

*) Monatsber. Febr. 1843. p. 36 u. Pogg. Ann. LIX, 94.

**) Müller's Archiv für 1843 p 455 u. dies. Journ. XXXI, 429.

***) Nach Cl. Bernard (*Compt. rend. 1859. XLVIII, 33*) entsteht beim Zutritt von geglühter Luft zwar keine pflanzliche oder thierische Substanz, aber eben so viel Kohlensäure als bei gewöhnlichem Luftzutritt, also doch wohl Gährung.

Wasser dagegen, ebenso behandelt, faulte, jedoch ohne Structurveränderung und ohne Bildung von Pilzen und Infusorien. Aus den letzteren Umständen freilich schliesst Löwig*), dass nur die durch Endosmose eingedrungenen Theile der äusseren faulenden Substanz in dem inneren Rohre weiter gefault hätten. Helmholtz zieht nun aus seinen Versuchen folgenden Schluss: Die Fäulniss kann unabhängig vom Leben bestehen, bietet aber den für die Entwickelung und Ernährung lebender Wesen fruchtbarsten Boden dar und wird dadurch in ihren Erscheinungen modificirt. Eine solche durch Organismen modificirte und an diese gebundene Fäulniss ist die Gährung.

Zu erwähnen ist hier noch ein Aufsatz von Rousseau**), welcher behauptete, jedes Ferment für alkoholische Gährung müsse sauer reagiren und zwar von Pflanzensäuren, welche auch schon in den Früchten vorhanden sind; sei die Menge der Säure beträchlicher, so schadeten selbst Gifte der Gährung nicht. Reagire dagegen das Ferment alkalisch, so entstehe nie Kohlensäure und Alkohol, sondern Milchzucker und dann Milchsäure. Diese Behauptung wird durch Berthelot (s. unten) widerlegt.

Mulder publicirte 1844 eine Reihe sorgfältiger Untersuchungen über chemische Beschaffenheit und Wirkungsweise der Hefe***). Nach ihm dringt, wenn Hefe in Traubenzuckerlösung gebracht wird, die in ihr enthaltene Proteïnsubstanz durch Endosmose heraus und Zucker dafür hinein; der proteïnartige Körper ist es dann, welcher die Gährung bewirkt, indem er und der Zucker, jeder auf seine Weise, gleichzeitig zersetzt werden. Als Beweis dafür gab er an, dass ein mit lauwarmem Wasser gemachter und filtrirter Hefeauszug Zucker in heftige Gährung versetze. Noch besser könne man die Proteïnsubstanz der Hefe durch eine concentrirte Zuckerlösung vermittelst der Endosmose bei niedriger Temperatur entziehen; dieser Auszug sei

*) Chem. d. org. Verb. 2. Aufl. I, 240.

**) *Compt. rend. 1843. t. XVII, 942.*

***) Scheik. Onderzoek. II, 409 (nach Berzel. Jahresber. 1846. p. 120).

dann ein äusserst kräftiges Ferment. Die Einwirkung des Sauerstoffs bestehe darin, dass durch ihn das Albumin in Oxyproteïn übergeführt werde, und dass erst das letztere als Ferment diene. In der neuesten Zeit*), fügte er hinzu, dass die erste Ursache der Bewegung der Moleküle die Oxydation des Phosphors der eiweissartigen Stoffe zu Phosphorsäure sei. Obwohl Mulder's Ansicht der von Liebig nahe zu stehen scheint, so kann man sie doch nicht für identisch nehmen, da sich jener nicht über die Art der Uebertragung der Bewegung äussert. Mit aller Entschiedenheit aber trennt er die Bildung der Hefe von der eigentlichen Gährung; er sagt: Wenn Pflanzenleim oder Eiweiss mit Zucker etc. Hefe und zugleich Gährung erzeugen, so sind diess zwei ganz verschiedene Thätigkeiten und nur Wirkungen einer Ursache. — Mulder's Arbeit enthält ferner analytische Untersuchungen über die Hefe und die Producte, welche durch Einwirkung von Salzsäure, Essigsäure, Ammoniak, Wasser, Salpetersäure, Chlorgas auf die Hefe sich bilden; es sollen dabei nach ihm verschiedene Verbindungen des Proteïns entstehen.

Fast gleichzeitig mit Mulder, doch ganz unabhängig von diesem, veröffentlichte Schlossberger sehr genaue chemische Untersuchungen über die Hefe**). Er reinigte sie von fremden Beimengungen durch Wasser, kalten und kochenden Weingeist; von dieser Hefe stellte er nun viele Elementaranalysen an. Durch Ausziehen mit verdünnter Kalilauge trennte er ferner Membran und Inhalt der Hefezellen und untersuchte beide besonders. Ueber die Entstehung derselben ist er der Meinung, dass sie eine *generatio aequivoca* sei; ja selbst die Vermehrung der Zellen durch Knospung will er nicht einmal zugeben, sondern erklärt sie durch fortwährende Urbildung neuer Zellen. Diese Ansicht wird durch die directen Beobachtungen namentlich von Mitscherlich hinreichend widerlegt. Dass die Gährung nicht ohne Zutritt von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft eintrete, erklärte Schlossberger aus der

*) Chemie des Weines. 1856. p. 68.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LI, 193.

Analogie zwischen Zellen- und Krystallbildung, da auch concentrirte Salzlösungen nach Gay-Lussac*) häufig in Vacuo durchaus keine Krystalle anschiessen lassen, was hingegen sofort geschieht, sobald man auch nur sehr wenig Luft hinzutreten lässt. Freilich hat Lieben**) diese Erscheinung, durch viele Experimente dazu veranlasst, auf eine Weise erklärt, welche für die Hefezellen nicht passt, dass nämlich der in der Luft suspendirte Staub auf ganz mechanischem Wege die Krystallisation herbeiführe; Schröder dagegen***) findet diese Erklärung unzureichend und bringt die Erscheinungen der Gährung und Fäulniss mit der Krystallisation übersättigter Lösungen wieder in Zusammenhang. — Was schliesslich Schlossberger's theoretische Ansicht betrifft, so trat er Liebig's Erklärung bei, welche er mit der von Schwann etc. durch die Bemerkung in Einklang zu bringen suchte, dass die Hefezellen durch ihre Lebensthätigkeit sicherlich die Zersetzung des Zuckers förderten, wenn auch die Lebensthätigkeit selbst nicht das *primum movens* sei.

Bouchardat's Untersuchungen über die Weinhefe†) enthalten kaum etwas bemerkenswerthes Neues.

In demselben Jahre publicirte Brendecke einige merkwürdige Versuche††). Er suchte die Hefe in ihrer Wirkung als Ferment durch andere Substanzen zu ersetzen und wählte dazu zerschnittenes, mit Kalilauge und Wasser ausgezogenes Roggenstroh, Druckpapier, Tannenkohle, Beinschwarz, Asbest, reine Kartoffelstärke, fein geriebenes Stanniol, ächtes Blattgold, gewaschene Schwefelblumen. Durch alle diese Körper, denen er stets noch etwas weinsaures Ammoniak zusetzte, bewirkte er in seiner Traubenzuckerlösung bei 25° nach 2—5 Tagen Gährung und konnte nach 10 Tagen Alkohol abdestilliren; nur musste die Flüssigkeit mit dem porösen Körper häufig

*) *Ann. de chim. LXXXVII, 233.*

**) A. Lieben, Sitzungsber. d. math.-nat. Cl. d. Wiener Acad. Mai 1854. XII, 771.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 35 u. d. Journ. LXXVII, 124.

†) *Journ. de pharm. et de chim. VI, 26* (nach Berz. Jahrb. 1846 p. 739).

††) Archiv d. Pharm. XL, 10 (nach Berz. Jahresb. 1846. p. 741).

umgeschüttelt werden. Um zu beweisen, dass sein Traubenzucker keinen Proteïnkörper enthalten habe, welcher als Ferment hätte dienen können, behandelte er später*) die zu seiner Darstellung angewendete Stärke nach einander mit Kali und Säuren; der daraus erhaltene Traubenzucker wurde durch Fichten- und Knochenkohle in Gährung versetzt. — Berzelius bemerkt übrigens in dem Referat darüber, dass er mit Birkenkohle und Platinschwamm durchaus keine Gährung habe hervorrufen können**). Auch die (noch zu erwähnenden) Versuche von Döpping und Struve gaben abweichende Resultate; ebenso die von Trautschold, welche Liebig anführt***), und aus welchen hervorgehen soll, dass bei Brendecke's (und Döpping und Struve's) Versuchen nur ein dem Zucker beigemengter fremder Stoff Gasentwickelung und Gährung verursacht habe.

Ein Versuch von Lüdersdorff (1846)†) schien für den ersten Augenblick die Frage, ob die Hefezellen die Gährung hervorrufen, im bejahenden Sinne zu entscheiden. Lüdersdorff löste nämlich zwei gleiche Quantitäten Traubenzucker in je 10 Theilen Wasser und fügte zu der einen etwas frische Hefe, zu der andern eben so viel Hefe, welche er auf einer matten Glastafel mit einem gläsernen Läufer mehrere Stunden lang zerrieben hatte, bis das Mikroskop keine unversehrten Hefekügelchen mehr erkennen liess. Bei einer Temperatur von 35° fing die mit nicht zerriebener Hefe versetzte Zuckerlösung schon nach einer halben Stunde an zu gähren und schon nach 2 Tagen war die Gährung beendigt; die andere, mit zerriebener Hefe versetzte Flüssigkeit entwickelte während derselben Zeit nicht eine Gasblase. So schien es also, als ob diese Flüssigkeit nur desshalb nicht gegohren habe, weil die Organisation der Hefezellen zerstört worden war, obwohl Lüdersdorff selbst diesen Versuch nicht für endgültig

*) Archiv d. Pharm. XLII, 133 (nach Berz. Jahresb. 1847. p. 728).

**) Berz. Jahresb. 1847. p. 728. (Vergl. auch die schon angeführte Stelle aus Berz. Lehrb. 1827. III, 942 Anm.)

***) Handwörterb. d. Chem. III, 233.

†) Pogg. Ann. LXVII, 408 u. dies. Journ. XXXVII, 507.

entscheidend hielt. Vollständig wiederlegt wird aber jener Schluss durch einen Gegenversuch, den C. Schmidt gleich darauf anstellte*). Er wiederholte Lüdersdorff's Versuch ganz mit demselben Erfolge, bemerkte aber, dass man zur vollständigen Zerreibung von 1 Grm. Hefe mindestens 6 Stunden braucht, und dass während dieser Zeit die Hefe, deren Berührungspunkte mit der Luft durch das Reiben beständig erneuert werden, ihre chemische Beschaffenheit total ändert, was man schon an der reichlichen Ammoniakentwickelung merkt. Aber auch dann ist die Hefe als Ferment noch nicht unwirksam; nur ruft sie dann nicht mehr alkoholische Gährung, sondern Milchsäuregährung hervor, welche bekanntlich ohne Gasentwickelung vor sich geht. — Sehr wichtig ist noch ein anderer Versuch, von welchem Schmidt gleichzeitig berichtet. Das Filtrat von zerstossenen süssen Mandeln (Emulsinlösung) zu Traubenzuckerlösung gesetzt bewirkte schon nach 4 Stunden, deutlicher nach 8—12 Stunden, eine Entwickelung von Kohlensäure; erst jetzt trat auch eine schwache Trübung ein, welche sich nach 24 Stunden zu einem deutlichen Niederschlag verstärkte; in diesem konnte man aber nur Fetttröpfchen und zerrissenes Mandelparenchym, doch keine Spur von Hefezellen wahrnehmen; erst nach 36—48 Stunden traten solche auf. Die ausgewachsenen Pilze wucherten in frischer Traubenzuckerlösung trefflich fort, erzeugten aber keine Gährung. (Vergl. unten Wagner's Versuche.)

Eine andere, freilich nicht so präcis begründete Erklärung des Lüdersdorff'schen Versuches, als die von Schmidt, gab noch 1846 Schubert**); er leitete nämlich die Unwirksamkeit zerriebener Hefe von der Aufhebung ihrer Porosität her; seine Gährungstheorie, aus welcher diese Erklärung eine Folgerung ist, soll später an ihrem Orte angeführt werden.

In demselben Jahre sprach Löwig folgende Ansichten

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXI, 168.
**) Pogg. Ann. LXIX, 157.

über Gährung (resp. Fäulniss) aus*). Jede Zersetzung einer organischen Verbindung entsteht durch Hervortreten der ursprünglichen Affinitäten der Elemente gegenüber denen der zusammengesetzten Radicale. Diesen gesteigerten polaren Zustand der Atome könne nun die erstere Verbindung auf eine andere übertragen und so deren Zersetzung bewirken, und zwar so lange, als ihr gegenseitiger Einfluss keine Aenderung erleide. Soweit kommt diese Erklärung mit der von Liebig überein; darin weicht sie aber von dieser ab, dass Löwig weiter die Gährung ganz bestimmt durch niedere Pflanzen (Hefe), die Fäulniss durch Infusorien bedingt glaubte; das lebende Wesen sei das eigentliche Ferment, und nach der Verschiedenheit des ersteren wechselten auch die Producte der Gährung und Fäulniss.

Ein reichliches und werthvolles Material zur Kenntniss der Gährungsvorgänge lieferten 1847 Döpping und Struve**). Da ihnen die Versuche, welche Helmholtz zur Widerlegung von Gay-Lussac's Experimenten angestellt hatte, nicht ausreichend schienen, so stellten sie mit aller Sorgfalt eine neue, systematische Reihe von Versuchen an, deren Resultate zum Theil denen von Gay-Lussac wie von Helmholtz widersprechen. Fleisch mit Rohrzuckerlösung liess in ausgeglühter Luft weder Gährung noch Fäulniss bemerken; Hausenblase dagegen faulte. Rosinen mit Wasser gohren zwar in ausgeglühter Luft nicht, aber eben so wenig nach blossem Auskochen mit Wasser und ungehindertem Zutritt gewöhnlicher Luft; nur ein Schimmel stellte sich im letzteren Falle ein. Stachelbeerensaft in einem Kolben an der Luft erhitzt und dann verkorkt, zeigte weder Gasentwickelung noch Organismen; wohl aber sauren Geruch und am Kork etwas Schimmel. Liess man nach dem Kochen nur ausgeglühte Luft hinzutreten, so wiederholte sich alles wie vorher; merkwürdigerweise aber bedeckte sich ausserdem die Flüssigkeit mit einem Schimmel, trotzdem alle sowohl in der Flüssigkeit wie in der Luft enthalten gewesenen

*) Chem. d. org. Verb. 2. Aufl. I, 223.
**) *Bullet. de St. Petersbourg. VI, 145* (n. d. Journ. XLI, 255).

organischen Keime zerstört sein mussten. Auch Weinbeeren liessen in ausgeglühter Luft einen stark sauren Geruch und deutliche Veränderung wahrnehmen. — Sie schlossen aus alledem, dass alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen schon durch den Einfluss von ausgeglühter Luft verändert werden, dass aber die Erscheinungen durch den Einfluss der Siedhitze verlangsamt und sonst abweichend werden. — Um jedoch Gay-Lussac's Versuche direct zu wiederholen, und zwar in genauerer Weise als dieser sie ausgeführt hatte, liessen sie sich eigene Apparate construiren, welche es ihnen erlaubten, Weintrauben in absolut luftfreiem Wasserstoff- und Kohlensäuregas auszupressen. In beiden Gasen gohr der Traubensaft und lieferte bei der Destillation Alkohol; Hefe bildete sich hierbei nicht. Da sie nun auch im frischen Traubensafte einige hefezellenartige Gebilde fanden, so schlossen sie, die Gährung der Trauben werde nicht durch die Hefezellenbildung bewirkt; diese sei nur eine Erscheinung, welche bei der Einwirkung der Luft auf den Traubensaft eintrete; die Gährung selbst aber erfolge ebenso wie an der Luft auch in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoffgas. — Die Versuche von Brendęcke, welche zu ähnlichen Schlüssen über die Wirksamkeit der Hefe Veranlassung geben, wiederholten sie mit Papier, Holzkohlen, Strohstücken und Schwefelblumen; sie fanden bei einer Temperatur von 17—40° nach verschiedener Zeit zwar starke Entwickelung von Kohlensäure, aber keinen Alkohol, sondern Buttersäure.

Karsten*) wiederholte 1848 einige von Döpping und Struve's Experimenten. Er fand ebenfalls, dass Traubensaft in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas oder Kohlensäure gähre, und dass dabei keine eigentlichen Hefezellen entstünden; dagegen würden gewisse wasserhelle Bläschen, welche sich im frischen Traubensafte fänden und den Hefezellen sehr ähnlich sähen, bei jenem Processe bedeutend ausgedehnt und zeigten eine Menge von kleineren Bläschen in ihrem Inneren; trete die Gäh-

*) Botan. Zeit. für 1848. p. 57.

rung bei Luftzutritt ein, so entwickelten sich die kleineren Bläschen weiter zu Hefezellen. Mit dieser Ansicht hat Karsten übrigens bei Botanikern keinen Anklang gefunden.

Blondeau wollte um dieselbe Zeit*) in der Bierhefe zwei verschiedene Pilze aufgefunden haben, einfache *Torula cerevisiae* und verästeltes *Penicillium glaucum*; letzteres ginge durch ein Filter, ersteres bliebe zurück. Die *Torula* leite dann alkoholische Gährung, das *Penicillium* Milchsäure-, Buttersäure- und Harnstoffgährung ein. Die Keime dieser Pilze seien im Traubensafte etc. nachweisbar. Auch Blondeau's Resultate haben sich nicht bestätigt: für die Harnstoffgährung z. B. hat Schmidt**) nachgewiesen, dass dabei durchaus kein Pilz entsteht, wenn man den Harn zum Sieden bringt und beim Erkalten die Luft durch concentrirte Schwefelsäure entweichen lässt, während doch genau so viel Ammoniak gebildet wird, als bei einer gewöhnlichen Harngährung.

R. Wagner wiederholte 1848***) den oben erwähnten Versuch von Schmidt mit Traubenzucker und Emulsin; er erhielt zwar am dritten Tage schon Gährung, aber zugleich entstanden auch Hefezellen. Ferner untersuchte er die Unterschiede von Ober- und Unterhefe, welche er chemisch identisch fand.

In diesem Jahre ergänzte auch Liebig seine 1839 publicirten Betrachtungen über die Gährung durch einige neue†). Die Elementartheilchen eines verwesenden Körpers befinden sich im Zustande der Sauerstoffaufnahme, welche sich von einem Theilchen zum anderen fortpflanzt; diesen Zustand übertragen sie auch auf die gesunden, mit ihnen in Berührung stehenden Theile. (So steckt z. B. ein kranker Apfel in einem Haufen alle übrigen gesunden an.) Die Art und Richtung, in der sich die Elemente des Fermentes ordnen, muss einen bestimmenden Einfluss auf

---

*) *Journ. de pharm. (3.) XII, 244. 336* (nach Liebig's Handwörterb. III, 839 u. Jahresb. 47/48. p. 467.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXI, 169.

***) Dies. Journ. XLV, 241.

†) Liebig's Handwörterb. d. Chem. Art. Gährung. III, 217.

die Ordnungsweise der Elemente des gährenden Körpers haben; mithin müssen nach dem Stadium der Zersetzung des Fermentes auch die Producte der Gährung verschieden ausfallen. Da nun jedenfalls die Elementartheilchen eines gährenden Körpers der Zersetzung einen gewissen Widerstand leisten, so muss das Ferment diesen überwinden, und dadurch wird die Art der Bewegung seiner Atome verändert. Ein faulender Körper muss also in einer gährenden Flüssigkeit, der er als Ferment dient, andere Producte hervorrufen, als wenn er für sich allein fault. In der That bemerkt man auch, dass der stinkende Geruch von faulendem Käse, wenn man diesen in Zuckerwasser bringt, erst vermindert und dann vollständig aufgehoben wird. — Auch in seinem neuesten Werke*) vertritt Liebig noch dieselbe Ansicht und spricht sich gegen die „vitalistische“ Anschauung von Schwann etc. aus, wenn er auch der Hefe pflanzlichen Charakter zugesteht.

Die Ansicht, welche Schubert 1849 aussprach**), nähert sich schon sehr der in neuester Zeit von Traube geltend gemachten. Schubert leitete nämlich die Wirkung der Hefe blos von ihrer Porosität und der daraus folgenden Absorptionskraft für den Sauerstoff der Luft her. Man könne Zuckerlösung eben so gut durch andere poröse Körper, Kohle, Platinschwamm, Bimstein, Asbest, Thon, Eisenoxyd in Gährung versetzen; Sättigung der Flüssigkeit mit Kohlensäure und Zusatz von pflanzensauren Salzen, wie z. B. Weinstein, seien derselben förderlich. Das Ferment müsse nur eben so lange mit der Luft in Berührung bleiben, bis es sich damit gesättigt habe. Er schloss daraus***): „Insofern also eine Weingährung ohne Hefenbildung und selbst ohne Hefe denkbar ist, muss man die Hefenbildung für einen zwar die Gährung gewöhnlich begleitenden, sonst aber für diese eben so bedeutungslosen und rein zufälligen Vegetationsprocess ansehen, wie die Entstehung des Schimmels und der Schwämme bei den Fäulniss- und Verwesungserscheinungen.“

*) Chem. Briefe 4. Aufl. 1859. Br. 17—21.
**) Pogg. Ann. LXXVII, 197.
***) p. 216.

Einen neuen Weg schlugen in ihren Versuchen H. Schröder und Th. v. Dusch*) ein. Wie Schwann und Helmholtz verjagten sie die Luft aus dem die fäulniss- oder gährungsfähigen Flüssigkeiten enthaltenden Kolben durch Sieden; beim Erkalten musste die Luft durch eine 20″ lange Schicht Baumwolle streichen und wurde so filtrirt. Ein Aspirator sorgte für fortwährende Erneuerung der (stets filtrirten) Luft. Später substituirten sie den etwas complicirten Apparat auch einfach durch einen Kolben, der während des Siedens mit einem Baumwollenpfropf versehen wurde; über diesen und den Hals des Kolbens wurde dann noch ein Baumwollenwulst festgebunden. In diesem Apparate kam Fleisch mit Wasser auch im Sommer nach mehreren Wochen nicht zur Fäulniss, süsse Malzwürze nicht zur Gährung; aber Milch gerann und faulte darin eben so schnell als in freier Luft, und Fleisch ohne Wasser erhitzt faulte eben so schnell, beide Vorgänge jedoch ohne Schimmel- und Infusorienbildung. — Ich führe des Zusammenhanges wegen schon hier anhangsweise einige Worte über die Versuche an, welche Schröder erst 1859 veröffentlichte**). Ihr Resultat ist nach ihm, dass fast alle organischen Körper, in einem Kolben bis zum Kochen erhitzt und mit Baumwolle lose verstopft, Monate und Jahre lang unverändert bleiben, obwohl die Luft, nachdem sie durch Baumvolle filtrirt ist, ungehinderten Zutritt hat. Nur Fleisch, Fleischbrühe, Eigelb und Milch halten sich meist nicht; Schimmelbildung tritt nie ein. Doch ist die Gährung, welche unter Baumwolle in Fleisch und Fleischbrühe entsteht, verschieden von der Fäulniss an offener Luft. Schröder bringt diese Erscheinungen mit der Krystallisation übersättigter Salzlösungen in Zusammenhang (s. oben bei Schlossberger), welche ebenfalls in vorher ausgeglühter oder filtrirter Luft nicht erfolgt, und giebt zu bedenken, ob nicht vielleicht ein noch unbekannter activer Stoff der Luft die Ursache beider Erscheinungen sei. Das Ozon schliesst er

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 232 (d. Journ. LXI, 485.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 35 (dies. Journ. LXXVII, 120).

zwar ausdrücklich aus, weil die Gährung auch durch ozonhaltige Luft nicht eingeleitet wurde, wenn man diese durch Baumwolle filtrirte; aber die (feuchte) Baumwolle, welche bekanntlich an der Luft fortwährend Kohlensäure entwickelt, musste wohl alles Ozon absorbiren.

In Gerhardt's *Traité de chimie organique* (1856) findet sich eine Zusammenstellung der wichtigeren, die Gährung betreffenden Thatsachen*); seine eigenen Ansichten sind freilich zum Theil verwerflich. So hält er die Hefekügelchen nicht für organisirte Wesen, sondern für Concretionen organischer Substanz; ihr Wachsthum und ihre Aneinanderreihung seien ganz mechanische Erscheinungen. Weit mehr Beachtung verdient seine Meinung, dass die organischen Wesen jedenfalls nicht die bestimmenden Ursachen der Gährung sind; allerdings führe die Luft die Keime von pflanzlichen und thierischen Organismen in die gährenden und faulenden Stoffe ein; aber da die Gährung auch ohne die Mitwirkung jener vor sich gehen kann, so können sie gewiss nicht die ersten Ursachen der Zersetzung sein. Wenn die geglühte oder filtrirte Luft viel weniger wirksam sei, so rühre diess daher, dass ihr durch das Glühen und Filtriren nicht nur die Keime von Infusorien und Pilzen, sondern auch die in ihr suspendirten organischen Reste entzogen würden, welche durch ihre Wirkung die des Sauerstoffs der Luft wesentlich förderten. (Zu demselben Resultate ist Nägeli**) vom botanischen Standpunkte gekommen, während Schlossberger und Schröder (s. oben) für dieselben Facta die Analogie der Krystallisation übersättigter Lösungen herbeiziehen. Ein Ferment ist überhaupt nach Gerhardt nicht eine Substanz *sui generis*, sondern ein jeder in Zersetzung begriffener organischer Körper, welcher durch einen Contact mit anderen in diesen chemische Aenderungen hervorbringt. Demnach erklärt er auch Liebig's Theorie für die allein allen Thatsachen entsprechende. Die Gährung im ganzen sieht

---

*) IV, 537 ff.

**) Pflanzenphysiologische Untersuchungen. 2. Heft, p. 148.

er für einen Act der Desoxydation oder Reduction gegenüber der Fäulniss als langsamer Verbrennung an.

In den letzten Jahren sind es besonders zwei französische Chemiker, welche sich experimentell mit der Gährung beschäftigen, Marcellin Berthelot und Pasteur. Berthelot*) wandte bei seinen Versuchen als Ferment zunächst weichen Käse an, dem er noch stets Kreide hinzufügte. Durch diese Mittel erreichte er die alkoholische Gährung einiger bis dahin als gährungsunfähige aufgeführten Zuckerarten, des Mannits, Dulcins, Sorbins, sowie auch des Glycerins; nur entwickelte sich hier neben der Kohlensäure auch stets Wasserstoffgas und auch Milchsäure entstand stets als Nebenproduct. Bei Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Gummi und Amylon war der Zusatz von Kreide nicht unbedingt nöthig, jedoch sehr förderlich für die Gährung. Uebrigens gingen bei diesem Processe Mannit, Dulcin, Sorbin, Glycerin, Milchzucker und Stärkemehl nicht vorher in Trauben- oder Fruchtzucker über. Der kohlensaure Kalk kann ganz eben so gut durch andere metallische und erdige Carbonate, selbst durch metallisches Eisen und Zink substituirt werden. Ebenso kann man an Stelle des Caseïns alle anderen stickstoffhaltigen thierischen und pflanzlichen Substanzen und selbst Gelatin anwenden. Was aber das merkwürdigste ist: wenn Berthelot die eigentlichen Zuckerarten (Rohrzucker etc.) an der atmosphärischen Luft gähren liess, so erschien sofort Hefe, nie dagegen bei Anwendung von Mannit oder Glycerin, wie er bei jedem einzelnen Versuche angiebt, ohne freilich ein einziges Mal einer (hier doch ganz unumgänglichen) mikroskopischen Untersuchung zu erwähnen. Ja selbst bei Rohr- und Traubenzucker konnte er die Hefenbildung verhüten, wenn er zur Gährung nur mit Kohlensäure gesättigte Flüssigkeiten in Gefässen, welche durch Quecksilber abgesperrt waren, anwendete. Er zieht daraus folgende Schlüsse: Der Einfluss stickstoffhaltiger Körper ist eine Folge ihrer Zusammensetzung, nicht ihrer Form,

*) *Compt. rend. 1857. t. XLIV, 702.* Dies. Journ. LXXI, 321. Specieller im *Journ. pharm. chim. XXXII, 244.*

denn man erhält dieselben Resultate mit den verschiedensten Substanzen, selbst mit dem Gelatin, einem ganz structurlosen Kunstproducte; man kann dabei die Entwickelung organisirter Wesen ganz hindern, und die Gährung wird dadurch nicht einmal verlangsamt. Die Ursache derselben scheint also in der chemischen Natur der als Fermente dienenden Körper und in deren successiven Zersetzungen zu liegen; wie diese wirken, ist freilich noch nicht mit Sicherheit bekannt; wahrscheinlich ist ihre Einwirkung ähnlich der des Emulsins auf das Amygdalin.

Berthelot's Ansichten widerspricht Pasteur. Er will bei der Milchsäuregährung eine eigene Hefe aufgefunden haben*), welche er in wenig zureichender Weise beschreibt**); ihre organische Entwickelung soll bei Gegenwart von Kreide Milchsäuregährung, bei Abwesenheit von Kreide alkoholische Gährung hervorrufen; auch die Mannitgährung Berthelot's soll durch diese Hefe veranlasst worden sein, ohne dass jedoch Pasteur diess durch directe Versuche bewiese. Er setzte nämlich zu Mannitlösung Kreidepulver und frische gewaschene Milchsäurehefe; nach einer Stunde schon fing die Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff an; in der Flüssigkeit fand sich später Alkohol, Milchsäure und Buttersäure vor***). Dass aber dieser Versuch das auf einem ganz anderen Wege gewonnene Resultat Berthelot's nicht umstossen kann, liegt klar zu Tage; er beweist nur, dass die von Pasteur Milchsäurehefe genannte Substanz bei Gegenwart von Kreide die alkoholische Gährung des Mannits hervorruft; diess ist aber nichts als eine weitere Bestätigung von Berthelot's Behauptung, dass die eiweissartigen Körper (und viele andere) überhaupt jene Fähigkeit besitzen. — Ferner suchte Pasteur zu erweisen†), dass nicht die Hefekügelchen an sich, sondern ihre Umbildung, d. h. ihr Lebensprocess die Gährung hervorrufe. Er extrahirte

*) *Compt. rend. 1857. XLV, 913.* Dies. Journ. LXXIII, 447. *Ann. chim. phys.* [*3.*] *LII, 404.*

**) Auch *Compt. rend. XLVIII, 337* u. dies. Journ. LXXVII, 27.

***) *Compt. rend. 1857. XLV, 916* u. dies. Journ. LXXIII, 448.

†) *Compt. rend. 1857. XLV, 1032* u. dies. Journ. LXXIII, 451.

nämlich Hefe mit siedendem Wasser, filtrirte und löste in dem Filtrat Zucker auf; dann fügte er noch eine fast unwägbare Quantität frischer Hefe zu; es trat sehr schnell Vermehrung der Hefe und zugleich Gährung ein. Auch dieses Resultat ist freilich ganz ungültig; denn zunächst waren durch einmaliges Filtriren sicher bei weitem nicht alle Hefezellen entfernt (ich fand auch nach 6—8maligem Filtriren eines Hefenauszuges immer noch mit dem Mikroskop Hefezellen im Filtrat); jedenfalls aber musste die zugesetzte frische Hefe, wenn auch nur eine für den Chemiker fast unwägbare Spur, in der ihr so reichlich Nahrung bietenden Flüssigkeit sich ungeheuer vermehren, wie jeder Botaniker weiss. Mit der Gährung indess hat diess gar nichts zu thun; denn in tausend anderen Fällen beobachtet man bei Schimmel- und anderen Pilzen ganz das nämliche, wenn sie in eine ihrer Entwickelung günstige Lage versetzt werden. — Pasteur suchte ferner zu zeigen, dass die Hefe sich auf Kosten des Zuckers ernähre; das Gewicht der wirkungslos gewordenen Hefe soll bedeutend grösser sein als das der ursprünglich angewendeten, und der geringere Stickstoffgehalt der ersteren sei desshalb nur scheinbar, weil sich der Stickstoff auf mehr Materie vertheile; ja in einer neueren Abhandlung*) erwähnt er, dass bei der Gährung nicht nur nicht Ammoniak gebildet werde, wie man bis jetzt allgemein angenommen hat, sondern dass sogar besonders hinzugesetzte Ammoniaksalze absorbirt werden. Ferner entstehe in einer reinen Zuckerlösung, welche mit weinsaurem Ammoniak, etwas Phosphaten und einer Spur frischer Hefe versetzt sei, Gährung; die Hefezellen entwickeln sich, während der mineralische Stoff sich löst und das Ammoniaksalz verschwindet; kurz das Ammoniak solle mit dem Kohlenstoff des Zuckers etc. sich zu Hefezellen umwandeln, deren unorganische Basis durch die Phosphate geliefert werde. Das Ammoniak könne mit einer organischen oder unorganischen Säure verbunden sein; die Phosphate könnten aus Hefenasche oder auch aus unorganischen Nieder-

*) *Compt. rend. 1858. XLVII, 1011* u. dies. Journ. LXXVI, 369.

schlägen, wie phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia entnommen sein; nur mache sich je nach dem Material ein bedeutender Unterschied in der Energie der Entwickelung der Hefezellen bemerkbar. Dass auch diese Versuche wegen des Zusatzes der „Spur frischer Hefe“ gar keinen Werth haben, brauche ich nicht noch einmal zu zeigen.

Exacter sind desshalb die Versuche Pasteur's (*Compt. rend.* 1859. *XLVIII*, 337) zu nennen, nach denen auch ohne Zusatz von Hefe in einer Mischung von Zuckerwasser, Phosphaten, Ammoniaksalz, mit oder ohne Zusatz von kohlensaurem Kalk, stets Milchsäuregährung und Milchsäurehefe entstand, daneben auch Infusorien, nie aber Bierhefe. Abschluss der Luft oder Anwendung von geglühter Luft hinderten jede Gährung und Hefenbildung. Auch bewies er direct durch genaue Wägungen, dass die „*matière hydrocarbonisée*“ der Hefe nach der Gährung sich bedeutend vermehrt findet, und dass nach der letzteren, auch wenn absolut fettfreie Materialien angewendet wurden, jedesmal die Hefe etwa $\frac{1}{100}$ Fettsubstanz enthielt (*Compt. rend. XLVIII*, 735). Alles diess kann nur auf Kosten des Zuckers stattfinden; desshalb spricht auch Pasteur, namentlich nach der (sofort anzuführenden) Beobachtung, dass stets Bernsteinsäure und Glycerin bei der Gährung entstehen, derselben den Charakter eines einfachen chemischen Processes, der Zersetzung des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol, entschieden ab (ebend. p. 1149).

Pasteur hat nämlich bei jeder alkoholischen Gährung und in allen gegohrenen Flüssigkeiten Bernsteinsäure (mindestens $\frac{1}{2}$ p.C.) aufgefunden*), scheint übrigens nicht zu wissen, dass Schmidt in Dorpat diess schon lange vor ihm gethan hat**). Auch Glycerin ($\frac{3}{100}$ vom Gewichte des Zuckers) hat Pasteur stets aufgefunden***); die saure Reaction gährender Flüssigkeiten rühre hingegen nicht, wie man bisher glaubte, von Milchsäure, sondern von der Bernsteinsäure her; wenn sich Milchsäure vorfinde, so

*) *Compt. 1857. XLVI, 179* u. dies. Journ. LXXIII, 456.

**) Briefl. Mittheil. an Liebig. S. Handwörterb. d. Chem. III, 224.

***) *Compt. rend. 1858. XLVI, 857* u. dies. Journ. LXXIII, 506.

wären stets zwei Gährungen neben einander im Gange und es kämen dann auch beide Arten Hefe immer vor*).

Interessant ist endlich seine Beobachtung, dass, wenn man einen bedeutenden Ueberschuss von Hefe anwendet, die Gährung (Kohlensäureentwickelung) auch nach der vollständigen Zersetzung des Zuckers nicht aufhört, so dass schliesslich selbst 2—3 Mal so viel Kohlensäure da sein kann, als dem Zucker entspricht. Diess könne natürlich nur einer Gährung der Hefencellulose zuzuschreiben sein (*Compt. rend. XLVIII*, 640). Berthelot's Einwurf, dass er die alkoholische Gährung der Hefe schon früher bemerkt habe (ebend. p. 691), weist Pasteur genügend zurück (ebend. p. 737).

Für folgende Ausführungen Bunsen's muss ich mich auf Ludwig**) berufen, da ich die Quelle dafür nicht auffinden konnte***); ich stelle sie hierher, weil sie mir einige Analogie mit der von Traube in der neuesten Zeit aufgestellten Theorie zu haben scheinen. — Die in einer Verbindung befindlichen Atome haben erfahrungsgemäss sehr selten oder vielleicht niemals ihre chemischen Verwandtschaften so gesättigt, dass sie auf einen andern mit ihr in Berührung gebrachten chemischen Atomcomplex gar keine Anziehung mehr übten. Diese Gegenwirkung kann zu einer wirklichen Vereinigung einzelner oder aller constituirenden Theile bei der Verbindung oder nur zu einer Spannung der Atome innerhalb derselben führen. Diese Spannung kann aber in einer oder beiden Atomgruppen eine Störung ihres Gleichgewichtes oder auch ein Zerfallen derselben bewerkstelligen. Zerfällt nun eine der beiden vorhandenen Verbindungen vorzugsweise leicht, und sind ihre Spaltungsproducte von der Art, dass sie nicht selbst wieder eine besondere Spannung in den vorhandenen unzersetzten Atomgruppen hervorrufen, so wird die erstere (die fermentirende) Atomgruppe wieder frei und es kann demnach derselbe Stoff mit einer neuen

*) *Compt. rend. 1858. XLVII, 224.*

**) Lehrb. d. Physiol. I, 43.

***) Obige Ansichten scheinen nur aus Bunsen's Vorlesungen entnommen zu sein, da er selbst sie nicht publicirt hat.

Menge der andern Verbindung den Process von neuem beginnen. Diese Hypothese erklärt zugleich, warum eine gewisse Zeit zur Bewerkstelligung der Zersetzung grösserer Massen gehört, und warum für besondere Gährungsprocesse besondere Fermente nothwendig sind. — Derselben Quelle entnehme ich*), dass nach Schönbein alle Fermente freies Ozon enthalten, welches die Gährung und langsame Verbrennung hervorruft; das Ferment absorbirt wieder Sauerstoff, verwandelt ihn in Ozon u. s. f.

Traube selbst hat nun eine ähnliche Ansicht aufgestellt und ausführlicher begründet**). Seine Resultate sind folgende. Die Fäulniss und Verwesungsfermente sind bestimmte chemische Verbindungen, entstanden aus der Umsetzung der Proteïnstoffe mit Wasser (vielleicht unter Mitwirkung des Sauerstoffs), entstanden mithin durch einen chemischen Process, die Fäulniss. Ganz ebenso sind wahrscheinlich auch die in den Organismen vorhandenen Fermente gebildet; die Fähigkeit der Proteïnstoffe, das Wasser zu zersetzen und Fermente zu bilden, ist also auch in den Organismen die Ursache der meisten Gährungsvorgänge, der meisten vital-chemischen Processe überhaupt (Umkehrung der Schwann'schen Hypothese). Die Fermente können entweder blos freien Sauerstoff aufnehmen und gebunden halten (Verwesungsfermente), oder auch gebundenen Sauerstoff aufnehmen, d. h. andere Körper leicht desoxydiren (Reductionsfermente), oder endlich das Wasser direct zersetzen unter Entwickelung von Wasserstoffgas (höchstes Fäulnissferment). Alle diese Fermente können den auf die eine oder die andere Art aufgenommenen Sauerstoff auf andere Körper übertragen, d. h. von ihnen wieder reducirt und in den Stand gesetzt werden, neue Quantitäten Sauerstoff aufzunehmen, wieder zu übertragen etc. bis fast ins Unendliche fort, d. i. Gährungen und Verwesungen bewirken. Von diesen besteht speciell die alkoholische Gährung des Traubenzuckers in der Des-

*) A. a. O.

**) Pogg. Ann. CIII, 331. — Theorie der Fermentwirkungen, Berlin 1858.

oxydation oder vielmehr Hydrogenisation einer Atomgruppe A (zu Alkohol), und in der Oxydation einer zweiten Atomgruppe B desselben Körpers (zu Kohlensäure). Das Ferment zersetzt dabei mit Hülfe der Atomgruppe A das Wasser; A nimmt den Wasserstoff, das Ferment den Sauerstoff auf und überträgt ihn auf die andere Atomgruppe B. Hat nun in einem Körper A eine Atomgruppe A bedeutende Affinität zum Wasserstoff, eine andere B zum Sauerstoff, so können verschiedene Fermente unter verschiedenen Bedingungen seine Gährung hervorrufen; specifische Fermente sind hingegen nothwendig, wenn die Verwandtschaft von B zum Sauerstoff nur wenig grösser ist, als die von A zum Wasserstoff, weil das Ferment dann einen bestimmten Affinitätsgrad zum Sauerstoff haben muss, um von B noch reducirt werden zu können. Kann aber ein Fäulnissferment einen Körper gar nicht mehr verändern (z. B. den Alkohol), so kann diess oft noch ein Verwesungsferment. Sehr oft kommen Gährungen im Innern einer Flüssigkeit und Verwesungen an deren Oberfläche gleichzeitig vor. — Wenn ferner ein Körper A, der direct aus der Luft freien Sauerstoff aufnimmt, sich neben einem Körper B befindet, der diess nicht im Stande ist, der aber dem Körper A den aufgenommenen Sauerstoff zu entziehen vermag, so wird in allen Fällen die Verwesung (langsame Verbrennung) einer unbegrenzten Menge von B durch eine verschwindend kleine Menge von A bewirkt, welche abwechselnd oxydirt und reducirt wird; directe Versuche erweisen diese Thatsache*). Diess sind Verwesungsfermente. Zu den Fäulnissfermenten gehört die Hefe; die Hefezellen enthalten nachweisslich ein Ferment, das eine enorm reducirende Kraft besitzt, welches aber zugleich den aufgenommenen Sauerstoff an dritte Körper abgeben kann; denn wenn man zu einer Mischung von

*) Vergl. auch die Bemerkung von Gräger (dies. Journ. LXXVII, 501), dass die Einäscherung organischer Substanzen durch Zusatz von Eisenoxyd bedeutend erleichtert wird, wobei dieses fortwährend Sauerstoff an den organischen Körper abgiebt und dafür stets neuen Sauerstoff aus der Atmosphäre bindet, so dass bei Beendigung des Versuches nur Eisenoxyd, kein Oxydul vorhanden ist.

Hefe, kohlensaurem Ammoniak und so viel Indigschwefelsäure, als die Hefe für sich allein nicht zu reduciren vermag, etwas Rohrzuckerlösung setzt, so wird nach wenigen Stunden die Indigschwefelsäure vollständig reducirt, was der Zucker für sich allein nicht bewirken kann; die Hefe nimmt nämlich fortwährend Sauerstoff von der Indigschwefelsäure auf und giebt ihn sogleich wieder an den Zucker ab. Ja die Fermente werden sogar leichter reducirt, als die Körper, denen sie den Sauerstoff zu entziehen vermögen; so paradox diess auch klingt, so kann man doch ganz diesen Process mit vollständiger Sicherheit bei Indigschwefelsäure und Kupferoxyd beobachten. Unzweifelhaft beruht die Eigenschaft der Fermente, Sauerstoff leichter anzuziehen und abzugeben als andere Körper, darin, dass sie diesen chemischen Veränderungen vermöge der Lage ihrer Atome einen verschwindend kleinen molekularen Widerstand entgegenstellen. — Mir scheint Traube's Erklärung des Gährungsprocesses die rationellste und mit den Thatsachen am besten in Einklang stehende unter allen übrigen zu sein.

Aus der vorstehenden Zusammenstellung wird man ersehen, dass wir trotz der grossen Menge der Beobachtungen und Ansichten doch nur weniges mit Bestimmtheit über den Gährungsprocess wissen; für manche sehr wichtige Frage steht die endgültige Entscheidung erst der Zukunft bevor. Als feststehend können wir hauptsächlich folgendes betrachten:

1) Zur alkoholischen Gährung der Zuckerarten sind stets noch Wasser (bedeutend mehr) und Ferment (bedeutend weniger) erforderlich, so wie auch eine gewisse Temperatur (zwischen $+5$ und $+50^0$ C.).

2) Rohr- und Milchzucker sind nicht direct gährungsfähig, wohl aber Frucht- und Traubenzucker (Löwig, Rose); ausserdem Caramel (Mitscherlich); Mannit, Glycerin etc. (Berthelot).

3) Die alkoholische Gährung wird gewöhnlich von

efe begleitet, auch wenn diese nicht direct zugesetzt ird (Thénard, Colin).

4) Die Hefe besteht aus den Zellen einer der niedrigen Pflanzenformen (Cagniard-Latour, Kützing und ele andere).

5) Die Hefe des Bieres, Weines, der anderen Fruchtifte ist mikroskopisch identisch (Thénard, Quevenne).

Als ausgemacht erscheint mir auch:

6) Der Zucker zerfällt nicht wie Lavoisier, Gay-ussac, Döbereiner angeben, bei der Gährung genau ı Alkohol und Kohlensäure, sondern es treten noch an-re Zersetzungsproducte constant auf (Pasteur).

Von den noch zweifelhaften Sätzen (die ganz widergten lasse ich fort), führe ich folgende an, indem ich die weichenden Ansichten neben einander stelle:

1) Ist Luft (Sauerstoffgas) zur Einleitung der Gährung thwendig und kann jede beliebig behandelte Luft dazu enen?

Nothwendig ist der Luft- (Sauerstoff-) Zutritt, ohne ss dafür Beschränkungen angegeben werden, nach Gay-ussac, Saussure, Cagniard-Latour.

Es ist nothwendig, die atmosphärische Luft im gehnlichen Zustande anzuwenden, nicht nach dem Glühen chwann, Helmholtz) oder nach der Filtration durch umwolle (Schröder und Dusch); eben so wenig wirkt ktrolytisch entwickelter Sauerstoff (Helmholtz).

Luftzutritt ist überhaupt nicht nöthig; die Gährung tt auch in Kohlensäure- oder Wasserstoffgas ein nach umont, Döbereiner, Gmelin, Döpping und Struve, arsten, Berthelot.

2) Ist Hefe oder überhaupt ein eiweissartiger Körper r Gährung nothwendig?

Gährung tritt nie ein ohne oder selbst vor Bildung n Hefe nach Thénard, Cagniard-Latour, Kützing, hwann, Quevenne, Turpin, Mitscherlich, Wager, Pasteur.

Sie tritt vor der Hefenbildung oder (bei Abschluss von ıft) ganz ohne diese ein nach Schmidt, Schubert, öpping und Struve, Karsten, Berthelot.

Sie tritt ein selbst ohne Zusatz eines eiweissartigen Körpers durch irgend einen anderen porösen Körper nach Döbereiner, Brendecke, Döpping und Struve, Schubert.

Sie tritt in diesen Fällen nicht ein nach Berzelius, Trautschold.

3) Worauf beruht die Wirksamkeit der Hefe (des Fermentes)?

Auf ihrer Oberfläche durch Contactwirkung nach Berzelius, Mitscherlich.

Auf ihrer porösen Form durch mechanische Aufsaugung von Luft nach Braconnot, Schubert, Brendecke.

Auf ihrer organischen Form und ihrem ganzen Lebensprocesse, resp. ihrer Neubildung nach Cagniard-Latour, Kützing, Schwann, Quevenne, Turpin, Pasteur.

Auf ihrem eiweissartigen Inhalte durch Mittheilung der Zersetzung desselben nach Liebig, Mulder.

Auf der chemischen Eigenschaft desselben, Sauerstoff zu binden und leicht wieder an andere Körper abzugeben nach Traube.

II. Eigene Versuche.

Unter den am Ende des vorigen Theiles erwähnten offenen Fragen beschloss ich auf Anrathen des Herrn Prof. Cohn die zweite zur experimentellen Untersuchung auszuwählen, weil sie die zur Beurtheilung des Gährungsvorganges im ganzen wichtigste ist: ob nämlich Hefe zur alkoholischen Gährung nöthig sei oder nicht. Da die Versuche hierüber sich so sehr wiedersprechen, so wiederholte ich einfach diejenigen, aus denen entweder direct eine Gährung ohne Hefe hervorgehen soll, oder welche der Art des Fermentes nach es wahrscheinlich machten, dass keine Hefe dabei entstanden ist, wenn diess auch nicht ausdrücklich erwähnt wird. Im folgenden theile ich einige derselben mit, obwohl ich sie noch weiter auszudehnen gedenke.

Als gährungsfähiger Körper diente mir meist gewöhnlicher (käuflicher) Traubenzucker. Da jedoch Döbereiner aus Weizenstärke dargestellten Syrup durch Kohlenpulver in Gährung versetzt hatte, ohne etwas von Hefe dabei zu erwähnen, so wiederholte ich den Versuch; nur setzte ich, nach Brendecke, etwas weinsaures Ammoniak zu. Ich wandte dabei theils ausgelaugte, fein zerriebene Lindenkohle, theils ebenso behandelte Thierkohle an; in beiden Fällen trat alkoholische Gährung ein, aber bei Anwendung der Pflanzenkohle früher. Ebenso zeigte das Mikroskop in beiden Fällen Hefezellen, und zwar gleichzeitig auftretend; nur fiel ihr Auftreten bei der Pflanzenkohle, wo die Gasentwickelung viel rascher begann, mehrere Tage nach deren Anfang; bei der Thierkohle war das Verhältniss umgekehrt. Starke Schimmelbildung fand stets statt, ebenso wie bei den zunächst folgenden Versuchen. Der angewendete Syrup war aus reiner Weizenstärke durch Kochen mit Wasser und Schwefelsäure, Ausfällen der letzteren mit kohlensaurem Baryt und Eindampfen erhalten worden.

Wenn ich reinen Traubenzucker mit Thier- oder Pflanzenkohle und weinsaurem Ammoniak behandelte, so trat gar keine oder eine äusserst schwache Gährung ein; Hefe aber zeigte sich stets nach einiger Zeit mit voller Sicherheit. Wahrscheinlich hinderten nur die ungünstigen Temperaturverhältnisse (es war Januar) eine vollkommen ausgeprägte Gährung; denn die Hefezellen liessen sich mit dem Mikroskop ganz unverkennbar und in grosser Menge nachweisen.

Denselben Temperaturverhältnissen ist es wahrscheinlich zuzuschreiben, dass bei öfteren Wiederholungen der oben erwähnten Versuche von Schmidt mit Traubenzucker und Emulsin, ebenfalls meist gar keine und nur in wenigen Fällen eine, jedoch sehr unbedeutende Gährung zu bemerken war, denn Hefe zeigte das Mikroskop stets und in grosser Menge. Die Emulsinlösung hatte ich ganz nach Schmidt's Vorschrift*) bereitet; nur nahm ich nicht

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXI, 169.

frische, sondern ausgepresste süsse Mandeln, weil bei Anwendung der ersteren das fette Oel die Filtration hinderte.

Auch Versuche nach Schröder und Dusch stellte ich an, indem ich wie diese, die Flüssigkeiten längere Zeit im Sieden erhielt und beim Erkalten theils die Luft durch lange, mit Baumwolle gefüllte Röhren streichen liess, theils auch nur den Hals des Kolbens während des Kochens mit einem Baumwollenpfropf und einem darüber gebundenen Baumwollenwulst verschloss. In der That verhinderte diess meist die Gährung und Schimmelbildung; in einem Falle trat jedoch letztere trotz aller Vorsichtsmaassregeln ein, schon am zweiten Tage nach Aufstellung des Apparates.

Die erwähnten Versuche schienen zu erweisen, dass zwar auch andere als proteïnartige oder organische Körper überhaupt für die alkoholische Gährung des Zuckers als Fermente dienen können, dass aber, wenn die Gährung unter Zutritt von nicht durch Wolle filtrirter oder geglühter Luft stattfindet, jedesmal sich Hefe erzeugt; wenn auch diese in manchen Fällen erst nach dem Eintritte der Gährung (resp. Gasentwickelung) aufzutreten schien, so hinderte mich doch die oben erwähnte Ungunst der Jahreszeit, diess mit Sicherheit nachzuweisen.

Um nun über die vorliegende Frage ins Klare zu kommen, schlug ich noch einen anderen Weg ein, und da ich hierbei ganz sichere Resultate gefunden habe, welche mir nicht ohne Interesse zu sein scheinen, so will ich sie etwas ausführlicher angeben.

Die neuesten Versuche, nach denen eine alkoholische Gährung ohne Hefe eingetreten sein soll, rühren, wie ich erwähnt habe, von Berthelot her. Dieser will zwar das obige Resultat auch mit Rohr- oder Fruchtzucker erreicht haben, aber nur vermöge eigener Apparate, durch welche der Zutritt atmosphärischer Luft ganz ausgeschlossen wurde. Da mir nun diese Apparate nicht zu Gebote standen, so benutzte ich die Angabe Berthelot's, dass andere Zuckerarten auch bei Luftzutritt alkoholische Gährung ohne Hefe geben, und zwar wählte ich zu meinen Versuchen den Mannit, als die am leichtesten zugängliche. Mit diesem stellte ich nun meine Versuche an, ganz in

derselben Weise wie Berthelot, nur mit Zuziehung des Mikroskops; letztere schien mir wesentlich genug, um eine Wiederholung von Berthelot's Versuchen zu rechtfertigen, da deren Resultat nur so vollständig sicher festgestellt werden kann. Auch war diess ja von Pasteur, wenn auch in unzureichender Weise (s. oben) bestritten worden.

Als Ferment zog ich unter allen von Berthelot angewendeten das Gelatin vor, weil dieses durch seine Structurlosigkeit bei der mikroskopischen Untersuchung gar keinen Anlass zur Verwechselung mit Hefezellen bieten kann. Die Materialien wog ich immer in dem von Berthelot angegebenen Verhältnisse ab: 120 Th. Wasser, 10 Mannit, 10 Kreide, 2 Gelatin. Diese Substanzen wurden in mit Filtrirpapier bedeckten Bechergläsern an einen Ort gestellt, dessen Temperatur von 18—27° C. variirte.

1) Am 24. Februar Abends 6 Uhr begann ich den ersten Versuch, doch brachte ich das Glas erst am Mittag des anderen Tages an den wärmeren Ort. Am 26. 1 Uhr Mittags fand ich starke Gasentwickelung und einen schwach weinigen Geruch vor, welche beide bis zum 5. März fortdauerten, wo ich den Versuch beendete. Während der ganzen Zeit fand ich auch bei der sorgsamsten mikroskopischen Durchsuchung keine Spur von Hefe; nur Kreidekörperchen und eine Unzahl von lebhaft sich bewegenden Bacterien. Am 5. März destillirte ich einen Theil der Flüssigkeit ab; das Destillat zeigte freilich keinen alkoholischen, sondern einen stark brenzlichen Geruch, liess aber beim Erwärmen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure den Aldehydgeruch ganz deutlich wahrnehmen.

2) Ein anderer Versuch, den ich am 27. Februar begann, verlief ganz ebenso; ich nahm anfangs von Stunde zu Stunde eine mikroskopische Untersuchung vor. Um 9½ Uhr Vormittags hatte ich das Glas aufgestellt; um 7 Uhr Abends zeigte sich eine Gasblase und noch keine Vibrionen; um 7 Uhr Morgens des folgenden Tages eine nicht unbedeutende Gasentwickelung und weiniger Geruch; um 7 Uhr Abends desselben Tages sehr starke Gasentwickelung und zugleich wieder eine Menge Bacterien. Die

Gasentwickelung dauerte in derselben Weise fort, bis ich den Versuch beendigte, was ich am 8. März that, indem ich die Flüssigkeit wie oben destillirte und das Destillat mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure versetzte; beim Erwärmen trat wieder ein deutlicher Aldehydgeruch auf und die rothe Lösung färbte sich grün.

3) Einen anderen Versuch hatte Herr Prof. Ferdinand Cohn die Güte, mich in seiner Wohnung anstellen zu lassen; diess geschah am 1. März um 3 Uhr Mittags; schon um 10 Uhr Vormittags des nächsten Tages begann die Gasentwickelung. Auch hier fand Herr Prof. Cohn keine Spur von Hefe, nur Bacterien, welche den Kreidekörperchen zum Theil eine tanzende Bewegung mittheilten.

Ich glaube hieraus mit Sicherheit die Schlussfolgerung ziehen zu können: Mannitlösung wird durch Kreide und Gelatin in alkoholische Gährung versetzt, ohne dass dabei Hefezellen entstehen; Berthelot's Resultat wird also durch die mikroskopische Untersuchung durchaus bestätigt.

LX.
Zur Milchprobe.

Vom

Apotheker Dr. **Daubrawa.**

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. XXXVII. Bd.)

Bei Milchprüfungen ist weder die Bestimmung des Caseïns und der Butter, noch jene des Milchzuckers allein hinreichend über einen etwaigen Wasserzusatz zu entscheiden. Es müssen beide bei der Milchprobe bestimmt werden.

Der Verf. fand, dass Quecksilbersalze von allen Metallsalzen das Caseïn am vollkommensten, raschesten und in

dem nahe constanten Verhältnisse von 5 Aeq. Caseïn zu 1 Aeq. Quecksilberoxyd fällen.

Fällt man das Caseïn mit titrirten Quecksilberoxydlösungen und bestimmt den Milchzuckergehalt mittelst Kupferoxydlösungen, oder durch das specifische Gewicht, so erhält man günstige Resultate; die Anwendung dieses Verfahrens empfiehlt sich aber für die Praxis nicht. Dagegen empfiehlt der Verf. folgende Methode als hinreichend genau.

Die Milch hat ein specifisches Gewicht von ungefähr 1,03 und enthält gewöhnlich 87,4 p.C. Wasser.

Ein Tausendgranfläschchen voll Milch enthält demnach 900,2 Gran Wasser.

900,2 Grm. Wasser von 12° R. (bei welcher Temperatur die Versuche angestellt wurden) mit zwei Tausendgranfläschchen von Spiritus von 0,833 specifischem Gewichte gemischt, würden einen Spiritus von 55,2 Gewichtsprocenten (62,4 Volumprocent) oder 0,905 spec. Gewicht geben.

Versetzt man ein Volum Milch von 1,03 spec. Gew. mit dem doppelten Volum Spiritus von 0,833 (= 85° Richter = 90° Tralles), so fällt der Alkohol das Caseïn mit der Butter und die klar abfiltrirte Flüssigkeit zeigt ein so vielmal 0,004 grösseres spec. Gew. als 0,905 zeigen, als Procente Milchzucker in demselben sich aufgelöst befinden.

Es wäre das spec. Gew. des Filtrats z. B. 0,922, demnach 0,922—0,905 = 0,017 Differenz und

0,017 : 0,004 = 4,25 p.C. Milchzucker.

Der Verf. überzeugte sich, dass die Resultate dieser Probe vorsichtig ausgeführt von jenen einer quantitativen Analyse sich nicht wesentlich unterscheiden. Es versteht sich, dass Abweichungen in der Temperatur nach den bekannten für alkoholische Lösungen bestimmten Tabellen regulirt werden müssen.

Das Caseïn und die Butter sind nach dem Abfiltriren in einem Zustande, dass sie in ein graduirtes Gefäss gebracht, durch ihr Volum ihre Menge ziemlich gut erkennen lassen; sie lassen sich auch annähernd berechnen.

Die Milch hätte z. B. ein spec. Gew. von 1,0285.

Sie enthält durchschnittlich	90,02	p.C. Wasser,
gefunden wurde	4,25	„ Milchzucker.
Demnach kommen:	102,85—94,27 = 8,58	p.C. für

Caseïn und Butter.

Als Beleg für die Richtigkeit der obigen Methode dienen die Resultate folgender mit derselben Milch von 1,0285 spec. Gew. angestellter Controlversuche.

I.

50 Grm. wurden mit 14 Grm. feingepulverten, gebrannten und trockenen Gypses zum Sieden gebracht und hierauf im Wasser- und schliesslich im Luftbade vollkommen ausgetrocknet — wogen 20,845 Grm.

Der Rückstand in einem kleinen tarirten Verdrängungsapparat so lange mit Aether behandelt, bis dieser nichts mehr löste, das ganze im Luftbade bei 110° so lange getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr wahrnehmbar war, zeigte einen Gewichtsverlust von 2,252 Grm.

Derselbe Vorgang wurde mit dem Rückstande mit Alkohol von 0,850 wiederholt; und der getrocknete Rückstand erwies abermals ein geringeres Gewicht um 2,301 Grm. und wog 16,288 Grm.

20 Grm. Milch wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand auf einem tarirten Porcellanglühschälchen bis zur Verbrennung der Kohle erhitzt, über Schwefelsäure abkühlen gelassen und gewogen; der Rückstand wog 0,11 Grm.

Diese auf ein trockenes gewogenes Filter gebracht und mit Alkohol von 0,85 gewaschen, und hierauf getrocknet, gab einen Gewichtsverlust von 0,04 Grm.

Es ergab demnach diese quantitative Analyse:

Wasser		86,318 p.C.
Feste Stoffe	13,690 p.C.	
Butter		4,504 „
Milchzucker und in Alkohol lösliche Salze	4,602 „	

Wenn von diesen die in Alkohol löslichen feuerbeständ. Salze mit	0,200 p.C.	
abgegogen werden, bleibt für *Milchzucker*		4,402 p.C.
an Caseïn und unlöslichen Salzen	4,576 „	
Wenn man hiervon die durch die Aschenanalyse erhaltene Menge unlöslicher Salze abzieht mit	0,350 „	
ergiebt sich für *Caseïn*		4,226 „
lösliche Salze	0,200 „	
unlösliche Salze	0,350 „	
feuerbeständige Salze		0,550 „

II.

20 Grm. derselben Milch wurden mit dem genau doppelten Volum Alkohol von 90° Tr. geschüttelt, einige Zeit stehen gelassen und filtrirt.

Der Filterinhalt (d. i. Caseïn, Butter und unlösliche Salze) gelinde gepresst, nahm einen Raum von 5 C.C. ein und wog getrocknet 1,883 Grm.; hierauf so lange geglüht, bis der Rückstand weiss erschien, gab eine Asche von 0,090 Grm.

Das alkoholische Filtrat hatte ein spec. Gew. von 0,922, es wurde abgedampft und der Rückstand (Milchzucker und lösliche Salze) getrocknet, wog 0,900 Grm.

Nach dieser Methode wurde demnach gefunden:

Butter, Caseïn und unlösliche Salze	9,415 p.C.	
Von diesen die unlöslichen Salze mit	0,450 „	
abgezogen, erscheint für *Caseïn* und *Butter*		8,965 p.C.
für Milchzucker und lösliche Salze	4,500 „	
Nimmt man an, dass die löslichen Salze der Menge der im früheren Versuche gefundenen entsprechen, nämlich	0,200 „	
erscheint für *Milchzucker*		4,300 „
die *feuerbeständigen Salze*, d. i. 0,450 + 0,200 =		0,650 „
Die Gewichtsprocente *Wasser* durch Rechnung erhalten		86,085 „

III.

Meine Berechnung ohne vollständige Analyse würde folgende Ergebnisse liefern:

Die Milch in normalem Zustande hat gewöhnlich ein spec. Gew. von 1,03 und enthält durchschnittlich 87,4 Gewichtsprocente Wasser.

In einem Raume, der 1000 Gran Wasser fassen würde, Milch gefüllt, würde diese 900,2 Gran Wasser enthalten.

Denn 100 : 87,4 = 103 : 90,02.

Ein genau doppelt grosser Raum mit Spiritus von 85 Gewichtsprocenten (Richter) oder 90 Volumprocenten (Tralles) oder einem spec. Gew. von 0,8336 gefüllt, würde ein Spiritus-Gesammtgewicht von 1667,2 Gran geben, und mischte man diese zwei Volum Spiritus mit einem Volum Milch, würde ein absolutes Gewicht von 2697,2 Gran des Gemenges zum Vorschein kommen, worin 1150,28 Gran Wasser und 1417,12 Gran Alkohol vorhanden sind.

Denn $100 : 85 = 1667,2 : 1417 : 12$

und $1667,2 - 1417,12 = 250,08$

endlich $900,2 + 250,08 = 1150,28.$

Enthielte diese Mischung von Alkohol und Wasser nichts gelöst, so müsste es einen Spiritus von 0,905 spec. Gew. oder 55,2 Gewichtsproc. oder 62,4 Volumproc. repräsentiren. Denn

$$(900,2 + 1667,2) : 1417,12 = 100 : 55,2.$$

Alles darin gelöste wird demnach dessen spec. Gew. vermehren, und da sich von den festen Bestandtheilen der Milch fast nur allein der Milchzucker im verdünnten Alkohol löst, und je 1 p.C. Milchzucker das spec. Gew. einer Lösung um je 0,004 spec. Gew. vermehrt, so ist eine spec. Gewichtszunahme um 0,004 einem steigenden Gehalte um je 1 p.C. Milchzucker entsprechend.

Wie bereits II. erwähnt, zeigte das alkoholische Filtrat der geprüften Milch ein spec. Gew. von 0,922, mithin

$$\frac{0,922 - 0,905}{0,004} = 4,25 \text{ p.C. Milchzucker.}$$

Das in Procenten ausgedrückte spec. Gew., *weniger* der durchschnittlichen Wassermenge (d. i. 90,02) und *mehr* die

eben gefundenen Milchzuckerprocente, giebt die Menge Caseïn und Butter

$$102{,}85 - (90{,}02 + 4{,}25) = 8{,}58 \text{ p.C. für Caseïn und Butter.}$$

Das Coagulum von 20 Grm. Milch nimmt 5 C.C. ein und giebt getrocknet 1,883 Grm., es entspricht demnach 1 C.C. des gelinde gepressten Coagulums nahe zu 2 p.C. (eigentlich 5 C.C. = 9,415 p.C.) trockenen Gemenges.

Die Zahlen 8,58 und 9,415, d. i. die Ergebnisse der annähernden Berechnung und der Erfahrung, stimmen also hinreichend überein.

IV.

Dieselbe Milch wurde an einem kalten Orte 8 Tage stehen gelassen, wobei dieselbe säuerlich wurde.

Die untere dünne Schichte wurde mittelst eines Hebers vom Rahme geschieden.

Die abgerahmte Milch hatte ein spec. Gew. von 1,035.

20 Grm. derselben wurden mit dem doppelten Volum Spiritus von 0,833 versetzt und filtrirt.

Das alkoholische Filtrat hatte ein spec. Gew. von 0,9214, mithin

$$\frac{0{,}9214 - 0{,}905}{0{,}004} = 4{,}1 \text{ p.C. Milchzucker.}$$

Das Coagulum in der graduirten Röhre sanft gepresst, nahm einen Raum von $1\frac{1}{4}$ C.C. ein, und hatte, da es ein fast butterfreies Caseïn war, ein von II. und III. verschiedenes Aussehen; und da 1 C.C. nahezu 2 p.C. trockenen Gemenges von Butter und Caseïn entspricht, demnach 1,25 C.C. ist nahezu 2,5 p.C. trockenes Caseïn (mit etwas Butter).

Wäre die Milch im normalen Zustande, so hätte nach obiger approximativer Rechnung die Berechnung dem Cubikinhalte des gepressten Gemenges nahezu entsprechen müssen, so aber verhält es sich anders und die Differenz beider ist 6,98 p.C.

$$103{,}5 - (90{,}02 + 4{,}1) = 9{,}48.$$
$$9{,}48 - 2{,}5 = 6{,}98.$$

Eine mit der abgerahmten Milch vorgenommene quantitative Analyse ergab:

Caseïn mit etwas Butter	2,6	p.C.
Milchzucker	3,5	„
Milchsäure und in Alkohol lösliche Salze	0,6	„

Erinnert man sich, dass nach II. die Milch im normalen Zustande an durch Alkohol fällbarer Butter, Caseïn und Salzen 9,415 p.C. erwiess, im abgerahmten Zustande darin 2,6 p.C. Caseïn gefunden wurden, so überrascht die Aehnlichkeit der Differenz von 6,815 mit der Zahl 6,98, und man sieht sich veranlasst, die Differenz der Zahlen, die sich aus der approximativen Rechnung aus dem spec. Gew., und jener des Cubikinhalts ergiebt, als den beiläufigen Ausdruck der Gewichtsgrösse der der normalen Milch abgenommenen Butter (mit etwas Caseïn) anzunehmen.

V.

Dieselbe Milch wurde mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, und zeigte dann ein spec. Gew. von 1,03.

20 Grm. davon mit 2 Volum Spiritus von 0,833 versetzt, gaben ein alkoholisches Filtrat von spec. Gew. 0,914 und das Coagulum gelinde gepresst, nahm einen $2\frac{1}{2}$ C.C. hohen Raum ein.

Demnach ergiebt sich:

$$\frac{0,914 - 0,905}{0,004} = 2,25 \text{ p.C. Milchzucker.}$$

$$103 - (90,02 + 2,25) = 10,75 \text{ p.C. für Caseïn und Butter.}$$

$2\frac{1}{2}$ C.C. M. gepresstes Coagulum entspricht aber nur 5 p.C. des trockenen Gemenges und nach IV. sollte demnach 10,75 — 5 = 5,75 p.C. nahezu das Mengenverhältniss an Caseïn und Butter angeben, welche die normale Milch bezüglich der verdünnten besessen, und wie viel an Butter und Caseïn der normalen genommen wurde, und da die Milch im gegebenen Falle mit gleichen Theilen Wasser verdünnt gewesen, so ist die Zahl 5 : 5 — (statt 5 : 5,75) oder 1 : 1, d. i. gleiche Theile auch wirklich die richtige Grösse, indem die Milch um die Hälfte weniger Gehalt als früher (die normale) besitzt.

Wenn man demnach von dem Gesichtspunkte ausgeht, dass die Zahlen keine analytisch richtigen sind, und wiewohl nicht bedeutend, aber dennoch von der Wirklichkeit abweichen, so dürften die in vorliegenden Versuchen gemachten Erfahrungen zu folgenden Resumees führen.

a) Die Probe giebt, wie die analytische Controle beweist, den Gehalt der Milch an Milchzucker, so wie an Butter und Caseïn entsprechend an.

$$\text{Milchzuckerproc.} = \frac{\text{spec. Gew. des alkohol. Filtrats} - 0{,}905}{0{,}004}$$

$$\left.\begin{array}{c}\text{Approximativ für Caseïn}\\ \text{und Butterproc.} =\end{array}\right\{ \begin{array}{c}\text{spec. Gew. der Milch in Proc.}\\ \text{ausgedrückt} - 90{,}02 + \text{Milch-}\\ \text{zuckerprocent.}\end{array}$$

b) Wenn die Milch *normal* ist, ergeben sich Ziffern, die sich in jenen Grenzen befinden, welche analytische genaue Versuche als das Maximum und Minimum des Gehaltes bei unverfälschter Milch angeben.

c) Bei einer *normalen Milch* ist die Zahl, die die Procente Butter und Caseïn durch approximative Berechnung aus dem specifischen Gewichte angiebt, nahe gleich jener Zahl, welche dem durch Erfahrung gefundenen Werthe der Grösse des Raumes des gepressten Coagulums entspricht. Bei den Versuchen entspricht bei 20 Grm. Milch 1 C.C. gelinde gepressten Coagulums, nahezu 2 p.C. trockenen (eigentlich 5 C.C. = 9,415 p.C.).

d) Bei *abgerahmter* Milch erscheinen die Milchzuckerprocente in der *normalen Grösse*, dagegen differirt das Coagulum, indem es *unter* das Normale sinkt.

Das Verhältniss der Menge des Abganges zu den wirklich vorhandenen ergiebt sich aus der Differenz der Zahlen, welche die Rechnung aus dem specifischen Gewichte und dem Raume des Coagulums bietet.

e) Bei *mit Wasser verdünnter* Milch erscheint der Milchzuckergehalt *bedeutend* ausser den Grenzen des Normalminimums, auch ist die Coagulummenge *beträchtlich* unter dem Normale und die Grösse der Differenz kann wie bei d) berechnet werden.

f) Bei *mit abgerahmter Milch versetzter normaler Milch* entfernt sich der Milchzuckergehalt *nicht* vom Normale, wohl aber etwas die Menge des Coagulums.

g) Bei einiger Uebung erkennt endlich schon das Auge annähernd an dem mehr fetten oder mageren Aussehen des Coagulums, ob es von einer fetten oder abgerahmten Milch herrührt, so wie bei etwaigen Verfälschungen mit Absud von Reiss, geschälter Gerste und anderen stärkemehlhaltigen Substanzen, ferner von Dextrin, Rüben oder Oelkuchen, Kalbs- oder Hammelhirn, Kreide, Magnesia etc. die auffallende Abnormität des Coagulums in Farbe, Consistenz, Schwere u. s. f. rasch auf die Spur führt.

Da nun quantitative Analysen lehren, dass die Milch im normalen Zustande ein spec. Gew. von 1,018—1,045 besitzt, ferner 3—5,5 p.C. Milchzucker; 3—5,1 p.C. Caseïn; und 3—5,6 p.C. Butter und 87—88 p.C. Wasser enthält, so lässt sich ein betrügerischer Wasserzusatz sowohl als auch durch ein gestörtes Verhältniss zwischen Caseïn und Butter zum Milchzucker auch das Abrahmen guter Milch, oder ein Zusatz von abgerahmter Milch mit Hinblick darauf erkennen; so wie die Beschaffenheit des Filtrats und des Rückstandes durch ein abnormes Aussehen auch andere Verfälschungen sogleich andeuten, ohne im mindesten eine nachträgliche sorgfältige Prüfung zu hindern.

Ich bediene mich zu meinen Versuchen einer 40 Centim. langen, im innern Durchmesser 1,4 Centim. weiten Glasröhre, die an einem Ende mit einem Korke verschlossen ist.

Werden nun 20 Grm. guter Milch in diese Röhre geschüttet, so nehmen sie eine Höhe von 12,5 Centim. (einen Raum von 18,7 C.C.) ein, welche Stelle durch einen Feilstrich bezeichnet ist, eben so jene des doppelt grossen Raumes von 25 Centim. Höhe, bis wohin Alkohol von 0,833 spec. Gew. geschüttet, die offene Mündung zugehalten und kräftig umgeschüttelt wird.

Nun wird auf ein Gewebe mit weiten Maschen eine dünne Schichte Baumwolle gelegt und dieses an das offene

Ende der Röhre mittelst eines starken Kautschukringes befestigt. Dieses Röhrenende ist in 8 C.C. eingetheilt; nun wird die Röhre gewendet, der Stöpsel gelüftet und das Fluidum in das zur specifischen Gewichtsbestimmung geeignete Gefäss filtrirt.

Ist der grösste Theil Fluidum abgetropft, so wird eine etwas engere Glasröhre, welche gleichfalls mit einem Gewebe unten umhüllt und mit einem Kautschukring derart umgeben ist, dass sie wie ein Presskolben sich an die inneren Wände des graduirten Cylinders gut, aber doch leicht beweglich anlegt, in dieselbe eingeführt und das Gerinnsel in dem graduirten Theile sanft zusammengepresst, der Raum abgelesen, der grosse Kautschukring entfernt und die Masse vollends aus der Röhre gestossen.

Da das Filtriren einige Zeit in Anspruch nimmt, so würde diese Operation bei häufig vorkommenden Fällen in eigenen kalibrirten Filtern in einem kleinen Centrifugalrotationsapparate sehr rasch vor sich gehen.

Die Scala des Araeometers, welches der Verf. empfiehlt, hat eine Länge von 21 Centim. und ist so graduirt, dass sie mit einem spec. Gew. von 0,833 (zur Controlprüfung des zu verwendenden Alkohols) oben beginnend, unten mit 1,051 (d. i. dem höchsten spec. Gew. der Milch) endigt.

Der Raum zwischen beiden ist, inclusive beider, mit 55 Theilstrichen mit interponirten je drei Punkten bezeichnet, und von Strich zu Strich mit der entsprechenden specifischen Gewichtszahl, d. i. von oben nach unten mit einer je 0,004 grösseren Zahl beschrieben. Die Theilstriche sind von einander um je 4 Mm. abstehend, diese letzteren sind durch die Punkte markirt und entsprechen je 0,001 spec. Gew.

Die Aversseite der Scala wird an der Stelle, wo die Scala ein spec. Gew. von 0,909 anzeigt, bezeichnet mit: „Milchzuckerprocente" 1; jene von 0,913 mit 2 p.C.; von 0,917 mit 3 p.C.; von 0,921 mit 4 p.C.; von 0,925 mit 5 p.C.; von 0,929 mit 6 p.C.; hat nämlich der Normalspiritus, d. i. jener, der entsteht, wenn die entsprechende Wassermenge eines Raumes Milch mit 2 Volum Alkohol von 0,833 ge-

mischt wird = 0,905, so zeigt die specifische Gewichtszunahme des Filtrats um 0,004, mithin 0,909 1 p.C. und die Punkte $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$ p.C. Milchzucker an u. s. f.

Der Verf. empfiehlt dieses Verfahren zu polizeilichen Zwecken.

LXI.
Ueber das Ammoniak und seine Derivate.

Von

A. W. Hofmann.

(Im Auszuge aus *Quart. Journ. of the Chem. Soc. XI, 252. XII, 62.*)

Unter den wenigen unorganischen Körpern, auf deren Zusammensetzung als Typus man die zahlreichen organischen Verbindungen neuerlich gern zu beziehen geliebt hat, ist keiner so ausgezeichnet gewesen als das Ammoniak. Seine Derivate zählen in ihren Gliedern Substanzen von dem entgegengesetztesten chemischen, physikalischen und physiologischen Verhalten: neutrale Körper, gut charakterisirte Säuren und eine grosse Mannigfaltigkeit natürlicher und künstlicher Basen. Sie alle können durch einfachen Hinzutritt der Elemente des Wassers oder durch Assimilation von Säuren Repräsentanten des Typus Wasser oder Chlornatrium werden und sie sind endlich innig verknüpft mit einer zahlreichen Gruppe analoger Verbindungen, die Phosphor, Arsen und Antimon enthalten. Daher ist die Kenntniss der Ammoniak-Derivate ein unzertrennliches Stück Geschichte der Entwickelung unserer Wissenschaft und von diesem Gesichtspunkte aus sollen die zahlreichen Abkömmlinge dieses fruchtbaren Typus übersichtlich zusammengestellt werden.

Man ist darüber einstimmig, dass die ungewöhnlich grosse Zahl aus dem Ammoniak abgeleiteter Körper ihren Grund in der Vertretbarkeit der einzelnen Wasserstoffatome hat, aber die Experimente haben auch gezeigt, dass

unter gewissen Umständen eine Verschmelzung von mehren, sicherlich 4, wahrscheinlich sogar 5 Aeq. Ammoniak in ein einziges Molekül höherer Ordnung möglich ist, und durch deren ebenfalls vertretbare Wasserstoffatome (bis 12 oder 15) wächst natürlich die Mannigfaltigkeit und Anzahl der Derivate um ein Beträchtliches.

Andererseits kann man die Abkömmlinge vom Phosphor-, Arsen- und Antimon-Wasserstoff — die so genau dem Ammoniak entsprechen — nicht übergehen und sie bilden eine vielleicht nicht mindere grosse Anzahl wie die des Ammoniaks. Ja es scheinen sogar Derivate von allen diesen analogen Verbindungen zu noch complexeren Molekülen sich vereinigen zu können, in denen gleichzeitig Stickstoff und Phosphor, oder Stickstoff und Arsen, oder Stickstoff und Antimon, vielleicht sogar drei oder vier dieser Elemente vorhanden sind — Verbindungen, deren Anzahl und Mannigfaltigkeit die kühnste Phantasie erschreckt.

Man kann die Ammoniak-Derivate zunächst in zwei grosse Gruppen abtheilen, nämlich

A. Verbindungen, in denen der chemische Charakter des Ammoniaks aufrecht erhalten ist, und

B. solche, in denen dieser Charakter vernichtet ist.

Die erste Abtheilung umfasst die grosse Anzahl der organischen Basen und ist häufig mit dem Namen „Amine“ belegt worden; sie zerfällt in Mono-, Di-, Tri-, Tetra-Amine, je nachdem sie von 1, 2, 3 oder 4 Molekülen Ammoniak abstammen.

Die zweite Abtheilung besteht aus neutralen Körpern, meistens künstlich dargestellt und kann füglich die allgemeine Bezeichnung „Amide“ führen; sie hat ähnliche Unterabtheilungen wie die vorige, nämlich Mono-, Di-, Tri-, Tetra-Amide u. s. w.

Zwar umfasst diese Classification nicht jedes Einzelglied des gewaltigen Heeres der Ammoniak-Derivate, sie dient aber doch als Faden in diesem Labyrinth.

A. Die Aminverbindungen.

a) *Die Monoamine.*

Abgeleitet von 1 Aeq. Ammoniak besitzen sie dessen basischen Charakter und Verbindungsweise; sie bilden mit Sauerstoffsäuren Salze, die 1 Atom Wasser fest gebunden halten, mit Wasserstoffsäuren Salze nach Art des Salmiaks. Ihre chlorwasserstoffsauren Verbindungen geben mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid und anderen Chloriden gut charakterisirte Doppelsalze. Fast alle sind flüchtig, besitzen eigenthümlichen Geruch und viele reagiren in Wasser alkalisch, manche dagegen nicht. — Die meisten derselben sind Producte künstlicher Darstellung, einige davon finden sich in der Natur fertig vor.

Sie zerfallen in drei Abtheilungen je nach der Anzahl der verdrängten Wasserstoffatome, und daraus ergiebt sich nachstehendes Schema, worin α, β, γ Radicale und H Wasserstoff bedeuten:

primäre.	secundäre.	tertiäre.
$\left.\begin{array}{c}\alpha\\ H\\ H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{c}\alpha\\ \beta\\ H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{c}\alpha\\ \beta\\ \gamma\end{array}\right\}N$

Zu den bekannteren *primären Monoaminen* gehören:

$\left.\begin{array}{c}C_2H_3\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ Methylamin, $\left.\begin{array}{c}C_4H_5\\ H\\ H\end{array}\right\}N$, Aethylamin, $\left.\begin{array}{c}C_{10}H_{11}\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ Amylamin,

$\left.\begin{array}{c}C_6H_5\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ Allylamin, $\left.\begin{array}{c}C_{12}H_5\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ Phenylamin, (Anilin) $\left.\begin{array}{c}C_{12}(H_4Cl)\\ H\\ H\end{array}\right\}$ Chlorphenylamin,

$\left.\begin{array}{c}C_{12}(H_3Cl_2)\\ H\\ H\end{array}\right\}$ Bichlorphenylamin, $\left.\begin{array}{c}C_{12}(H_4NO_4)\\ H\\ H\end{array}\right\}$ Nitrophenylamin, $\left.\begin{array}{c}C_{14}H_7\\ H\\ H\end{array}\right\}$ Toluidin,

$\left.\begin{array}{c}C_{20}H_7\\ H\\ H\end{array}\right\}N$ Naphthylamin.

Die Ersatzmittel für den Wasserstoff des Ammoniaks sind in diesen Aminen Kohlenwasserstoffe, in denen selbst wieder ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor oder NO_4 vertreten sein kann. Wo diess der Fall ist, wie im Chlorphenylamin, schwächt sich der basische Charakter der

Verbindung mit zunehmender Substitution ab; das Bichlorphenylamin verbindet sich noch mit Säuren, das Trichlorphenylamin nicht mehr. Dasselbe gilt für das Binitrophenylamin.

In einigen Monoaminen sind Wasserstoffvertreter sauerstoffhaltige Radicale, z. B.:

$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ Glykokoll (Acetaminsäure)

$\left.\begin{matrix} C_6H_5O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ Alanin (Propionaminsäure)

$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{11}O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ Leucin (Capronaminsäure)

$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ Benzaminsäure.

$\left.\begin{matrix} C_{16}H_7O_6 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ Anisaminsäure

Diese stehen zwischen Basen und Säuren; der basische Charakter der Benzamin- u. Anisaminsäure ist erst neuerlich aufgefunden.

Zu den bekannteren *secundären Monoaminen* gehören:

$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$ Bimethylamin, $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ Biäthylamin, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} N$ Biamylamin,

$\left.\begin{matrix} C_2N \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ Cyanäthylamin, $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ Aethylphenylamin, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{32}H_{33} \\ H \end{matrix}\right\} N$ Cetylphenylamin,

$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{14}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$ Aethyltoluylamin.

Auch das Pipiredin, $C_{10}H_{11}N$, und das Coniin, $C_{16}H_{15}N$, gehören zu dieser Classe, aber ihre Constitution ist noch nicht genau bekannt, man weiss nicht, ob die 2 Atome Wasserstoff des Ammoniaks durch ein einziges Kohlenwasserstoffradical (ein sogenanntes zweiatomiges) ersetzt sind oder durch 2 einfache Atome, ob also die Formeln $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{10} \\ H \end{matrix}\right\} N$ und $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{14} \\ H \end{matrix}\right\} N$ gelten, oder ob man die Formulirung unbestimmt lassen muss.

$$\left.\begin{matrix}C_{10-x}H_{10-y}\\ C_x\ \ H_y\\ H\end{matrix}\right\}N \text{ Piperidin.} \qquad \left.\begin{matrix}C_{16-x}H_{14-y}\\ C_x\ \ H_y\\ H\end{matrix}\right\}N \text{ Coniin.}$$

Die Abtheilung der *tertiären Monoamine* ist reich vertreten theils durch vegetabilische Alkaloide, theils durch künstliche Basen. Zu letzteren gehören

Trimethylamin. $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\ C_2H_3\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}N$ Triäthylamin. $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\ C_4H_5\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}N$ Triamylamin. $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\ C_{10}H_{11}\\ C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$

Methyläthylamylamin. $\left.\begin{matrix}C_2\ H_3\\ C_4\ H_5\\ C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$ Cyanbiäthylamin. $\left.\begin{matrix}C_2N\\ C_4H_5\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}N$ Bicetylphenylamin. $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ C_{32}H_{33}\\ C_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}N$

Methyläthylphenylamin. $\left.\begin{matrix}C_2\ H_3\\ C_4\ H_5\\ C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$ Biäthyltoluylamin. $\left.\begin{matrix}C_4\ H_5\\ C_4\ H_5\\ C_{14}H_7\end{matrix}\right\}N$

Von unbekannter Constitution, wie oben beim Piperidin angedeutet, sind mehrere tertiäre Monoamine, zunächst

Aethylpiperidin $\left.\begin{matrix}C_4\ H_5\\ C_{10}H_{10}\end{matrix}\right\}N$

Methylconiin $\left.\begin{matrix}C_2\ H_3\\ C_{16}H_{14}\end{matrix}\right\}N$

Ferner eine Anzahl Basen aus dem Steinkohlenöl:

$C_{10}H_5N$ Pyridin, $C_{12}H_7N$ Picolin, $C_{14}H_9N$ Lutidin, $C_{18}H_7N$ Leucolin, $C_{20}H_9N$ Lepidin,

endlich vegetabilische Alkaloide:

$C_{10}H_7N$ Nicotin, $C_{34}H_{19}O_6N$ Morphin, $C_{36}H_{21}O_6N$ Codeïn,

und das schwefelhaltige Thialdin $C_{12}H_{13}S_4N$.

Es bleibt vorläufig unbestimmt, ob in diesen tertiären Monoaminen der Rest der Elemente nach Abzug des Stickstoffs zu einem einzigen dreiatomigen Radical vereinigt ist oder in ein zweiatomiges und ein einatomiges, oder in drei einatomige zu zerfällen ist — genug ihre Summe vertritt 3 Aeq. Wasserstoff im Ammoniak.

b) Die Diamine.

Mit wenigen Ausnahmen gehören die unter dem Einflusse mehratomiger Radicale entstehenden Polyammoniake

d. h. Verschmelzungen mehrer Ammoniakmoleküle zu einem einzigen zur Classe der Diamine, deren Typus

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

ist. Sie haben dieselben Unterabtheilungen wie die Monoamine, nämlich:

primäre	secundäre	tertiäre.
$\left.\begin{matrix}\alpha_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}\alpha_2\\\beta_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}\alpha_2\\\beta_2\\\gamma_2\end{matrix}\right\}N_2$

aber es können die Coëfficienten der Radicale (2) auch durch 2×1 ausgedrückt werden, d. h. es können 2 Atome Wasserstoff durch *ein* zweiatomiges, aber auch durch *zwei* einatomige Radicale ersetzt werden, oder es kann 1 Atom Wasserstoff bleiben und das andere Atom kann ersetzt sein, etwa nach dem Schema

$$\left.\begin{matrix}\alpha_2\\\beta H\\H_2\end{matrix}\right\}N \text{ oder } \left.\begin{matrix}\alpha_2\\\beta_2\\\gamma H\end{matrix}\right\}N.$$

Auffällig ist die Abweichung in der Sättigungscapacität dieser Amine; einige davon sättigen 2 Atome Säure, entsprechend der Anzahl verschmolzener Ammoniakmoleküle, andere und zwar die meisten sättigen nur 1 Atom Säure. Diese Differenz findet man sogar in Diaminen, die sonst die grösste Analogie mit einander zeigen. Sie hängt augenscheinlich mit dem Molekularaufbau des basischen Systems in der Verbindung zusammen, welcher bis jetzt unbekannt ist.

Die interessanteste Gruppe der Diamine bilden die sogenannten Harnstoffe.

Harnstoff.	Aethylharnstoff.
$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_4H_5)H\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$
Allylharnstoff.	**Thiosinnamin.**
$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_6H_5)H\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_2S_2\\(C_6H_5)H\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Phenylharnstoff.
$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_{12}H_5)H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

Sulphophenylharnstoff.
$$\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ (C_{12}H_5)H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Biäthylharnstoff.
$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Sinapolin (Biallylharnst.)
$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_6H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Flavin (Biphenylharnstoff).
$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Aethylallylharnstoff.
$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_4H_5)(C_6H_5) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Sulfäthylharnstoff.
$$\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ (C_4H_5)(C_6H_5) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Aethylpiperylharnstoff.
$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_4H_5)H \\ C_{10}H_{10} \end{matrix}\right\} N_2$$

Alle Harnstoffe, mit Ausnahme des zweisäurigen Flavins, sättigen 1 Atom Säure.

Weniger zahlreich, aber ebenfalls gut charakterisirt sind die Abkömmlinge des Phenylamins und seiner Homologen, die auf sehr verschiedene Arten darstellbar sind:

Melanilin (Cyandiphenyldiamin.)
$$\left.\begin{matrix} (C_2N)H \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Cyantriphenyldiamin.
$$\left.\begin{matrix} (C_2N)H \\ (C_{12}H_5)_2 \\ (C_{12}H_5)H \end{matrix}\right\} N_2$$

Biäthylendiphenyldiamin.
$$\left.\begin{matrix} (C_4H_4)_2 \\ (C_{12}H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Formyldiphenyldiamin.
$$\left.\begin{matrix} (C_2H) \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N_2$$

Alle diese zuletzt genannten Verbindungen sättigen 1 Atom Säure, mit Ausnahme des Biäthylendiphenyldiamin.

Weniger sicher ist die Constitution nachstehender Diamine, die jedoch wahrscheinlich zweiatomige Radicale enthalten.

Azophenylamin.
$$\left.\begin{matrix} (C_{12}H_4) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Nitrazophenylamin.
$$\left.\begin{matrix} (C_{12}(H_3NO_4)) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Azonaphtylamin.
$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_6 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Von diesen Basen sättigt die erste 1 Atom Säure, während die letzte zweisäurig ist, obgleich auf ganz analoge Weise entstehend.

Kaum besser kennt man die Constitution des Amarins, Acetonins und Acediamins, der Verf. giebt dafür die Formeln:

Amarin (Tristilbyldiamin).	Acetonin (Trimethyltrivinyldiamin.)	Acediamin.
$\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\C_{14}H_6\\C_{14}H_6\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_3\\(C_4H_3)_3\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_3)\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$

Gänzlich umbekannt ist bis jetzt die wahre Zusammensetzung einer grossen Anzahl natürlicher Basen, die 2 Aeq. Stickstoff enthalten und gewöhnlich zu den Diaminen gerechnet werden. Zwar steht von vielen derselben fest, dass sie keinen vertretbaren Wasserstoff mehr enthalten, aber man kann sie eben so wohl als tertiäre Monoamine wie als Diamine formuliren; im ersteren Fall befindet sich ein Theil des Stickstoffs innerhalb des Radicals — was nicht befremdlich ist — im andern steht der ganze Stickstoff ausserhalb z. B.:

Chinin $C_{40}H_{24}NO_4\}N$ oder $C_{40}H_{24}O_4\}N_2$.
Brucin $C_{46}H_{26}NO_8\}N$ „ $C_{46}H_{26}O_8\}N_2$.

Für ihre Constitution als Diamine spricht, dass sich manche wie Chinin und Cinchonin mit 2 Atomen Säure verbinden, und dass sie alle durch Hitze zerstört werden. Indessen giebt es auch Monoamine, die nicht unzersetzt flüchtig sind.

Manche Chemiker betrachten auch das oben als Monoamin erwähnte Nicotin als ein Diamin und zwar nicht ohne Berechtigung. Die Formel $C_{10}H_7N$, welche 1 Atom Säure sättigt, entspricht nur 2 Vol. Dampf. Das Ammoniak und die flüchtigen Basen, deren Dampfdichte man kennt, entsprechen jedoch 4 Vol. Dampf. Will man hiermit das Nicotin in Uebereinstimmung bringen, so ist seine Formel zu verdoppeln und dann wird es ein Diamin

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}N_2,$$

wofür auch sein hoher Siedepunkt spricht.

c) Die Triamine.

Es finden sich unter den vegetabilischen oder animalischen Basen einige mit 3 Aeq. Stickstoff, aber man kann

noch nicht entscheiden, ob sie Mono-, Di- oder Triamine seien. Da jedoch das Vorkommen von Cyansubstituten*) in der Natur noch zweifelhaft ist, so darf man sie wohl als Triamine betrachten. Es sind

Kreatin $(C_8H_9O_4)N_3$, Kreatinin $(C_8H_7O_2)N_3$,
Chelidonin $(C_{40}H_{20}O_6)N_3$.

Nur in zwei künstlichen Basen ist der Charakter der Triamine einigermaassen deutlich ausgeprägt, nämlich im Melamin und Cyanäthin:

$$\left.\begin{matrix}(C_2N)_3\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_3 \quad \text{Melamin (Tricyantriamin.)} \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N_3 \quad \text{Cyanäthin (Triallyltriamin.)}$$

Indessen lassen sich über die Constitution des Cyanäthins noch einige Zweifel aufbringen.

d) *Tetramine und Pentamine.*

Die Verschmelzung von mehr als 3 Aeq. Ammoniak zu einem complexeren Molekül scheint in natürlichen Verbindungen vorzukommen und vielleicht findet sie statt in dem Theobromin, $C_{14}H_8N_4O_4$, und dem Caffeïn, $C_{16}H_{10}N_4O_4$, welche demnach Tetramine sein würden. Das einzige gut charakterisirte Tetramin ist bis jetzt nur das durch Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal entstehende Glykosin, welches wahrscheinlich das vieratomige Radical Glycyl C_4H_2 enthält.

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_2)\\ (C_4H_2)\\ (C_4H_2)\end{matrix}\right\}N_4 \quad \text{Triglycyltetramin.}$$

Pentamine sind mit Sicherheit noch nicht bekannt, sie scheinen aber in einigen der Ammoniak-Kobaltbasen enthalten zu sein, welche noch weiteres Studium verdienen.

Wir haben nun eine grosse Classe von Verbindungen zu betrachten, die, obwohl in engstem Zusammenhang mit

*) Es wäre indess auch denkbar, dass ein Theil des Stickstoffs in anderer Gestalt als in der des Cyans sich innerhalb des Radicals befände. D. Red.

den Ammoniaken, doch eine andere Molekularconstitution besitzen.

Wenn das Amoniakmolekül sich mit Körpern von verschiedenen Typus vereinigt, so entstehen Verbindungen in denen der Typus Ammoniak verschwindet. Vereinigt sich z. B. Ammoniak mit Chlorwasserstoff, so verschwinden seine charakteristischen Eigenschaften, und der neue Körper hat die Charaktere eines Salzes. Die Lösung des Ammoniaks in Wasser hat zwar noch Geruch und Flüchtigkeit des Gases, aber sie verhält sich gegen Salze wie Kalihydrat oder andere Oxyde, Substanzen von dem Typus des Wassers. Die Analogie ist daher in folgendem Schema auszudrücken:

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

und die Wissenschaft hat für diese Ansicht eine Menge merkwürdiger Belege beigebracht. In Verbindung mit Platinoxydulhydrat bildet das Ammoniak eine geruchlose sehr starke Base, und Aehnliches findet statt, wenn die basischen Ammoniakderivate, z. B. die tertiären Monoamine, sich mit Körpern vom Wassertypus verbinden.

Während z. B. Aethylamin, Biäthylamin und Triäthylamin den Typus Ammoniak besitzen, sind ihre wässrigen Lösungen, analog der des Ammoniaks in Wasser, als Oxydhydrate des Aethylammoniums u. s. w. zu betrachten

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}(C_4H_5)H_3N\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3HN\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Alle diese Lösungen haben noch den Geruch und die Flüchtigkeit der Aethylamine, und man hat daher oft gezweifelt, dass sie einem andern als dem Ammoniaktypus angehörten. Aber die Entdeckung der Ersetzbarkeit des letzten Ammoniakwasserstoffatoms durch ein Atom eines andern Radicals und die stark alkalischen Eigenschaften der so entstandenen neuen Verbindungen, welche wie die Mineralalkalien sich verhalten, lassen es unzweifelhaft erscheinen, dass in ihnen der Typus Wasser vorhanden sei. Die vornehmsten Glieder dieser Gruppe nach dem *Wassertypus* sind:

$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_4N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Teträthylammoniumoxydhydrat.

$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Tetramethylammoniumoxydhydrat.

$\left.\begin{matrix}(C_{10}H_{11})_4N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Tetramylammoniumoxydhydrat.

$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_4N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Tetrallylammoniumoxydhydrat.

$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)(C_4H_5)_3N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Methyltriäthylammoniumoxydhydrat.

$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_3(C_4H_3)N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Trimethylvinylammoniumoxydhydrat.

$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)(C_4H_5)_2(C_{12}H_5)N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Methylbiäthylphenylammoniumoxydhydrat.

$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)(C_4H_5)(C_{10}H_{11})(C_{12}H_5)N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat.

Es ist einleuchtend, wie die Ueberführung der primären Monoamine durch die secundären und tertiären hindurch in die Ammoniakderivate des Wassertypus vor sich geht und ihre Stellung im System nicht zweifelhaft sein kann. Es ist aber auch eben so einleuchtend, dass eine Unsicherheit in der Constitution des Radicals irgend eines Amins nicht dadurch beseitigt werden kann, dass man dasselbe in ein Derivat vom Wassertypus überführt. Ein handgreiflicher Beleg dafür sind die beiden oben erwähnten Basen Piperidin und Coniin. Sie sind secundäre Monoamine, die man durch Hinzufügung von 1 Atom Aethyl in ein tertiäres Monoamin und durch noch weitere Einverleibung von 1 Atom Aethyl und 1 Atom Wasser in die Ammoniumoxydbasen des Typus Wasser überführen kann. Aber die Unsicherheit über die Function des Radicals $C_{10}H_{10}$ im Piperidin und von $C_{16}H_{14}$ im Coniin wird dadurch keineswegs gehoben und consequenter Weise muss dieselbe in der Formel dieser Derivate ausgedrückt werden, etwa so:

$\left.\begin{matrix}(C_{10-x}H_{10-y})(C_xH_y)(C_4H_5)_2N\\ H\end{matrix}\right\}O_2$ Biäthylpiperylammonium-oxydhydrat.

$\left.\begin{matrix}(C_{16-x}H_{14-y})(C_xH_y)(C_4H_5)_2N\\ H\end{matrix}\right\}O_2$ Biäthylconiylammonium-oxydhydrat.

Aehnliches gilt von den Radicalen $C_{12}H_7$ im Picolin und $C_{18}H_7$ im Leukolin, welche sich als tertiäre Monoamine ausweisen, und auf analoge Art in Derivate vom Wassertypus überführbar sind, nämlich in Aethylpicolylammoniumoxydhydrat und Aethylleukolylammoniumoxydhydrat. Und dasselbe lässt sich von den Alkaloiden Morphin und Codeïn sagen, welche als tertiäre Monoamine in Methylmorphylammoniumoxydhydrat und Aethylcodeylammoniumoxydhydrat umgewandelt werden können.

Diejenigen Alkaloide aber, welche wie das Chinin, Strychnin, Brucin u. s. w. 2 Atom Stickstoff enthalten, können wie oben erwähnt sowohl als Mono- wie auch als Diamine angesehen werden. Im letzteren Fall muss man bei ihrer Ueberführung in Derivate vom Wassertypus die Annahme machen, dass es complexere einatomige Metallmoleküle gebe, die sich aus der Verbindung von 1 Atom Wasserstoff mit 2, vielleicht auch mit 3 Aeq. Ammoniak aufbauen, ganz ähnlich wie das Ammonium selbst. Man gelangt dann zu Verbindungen, die sich in Monaminammonium (schlechthin Ammonium), Diaminammonium, Triaminammonium u. s. w. abtheilen lassen, und deren Formeln nach folgenden Schemas für den Chlornatrium- und für den Wassertypus zu schreiben sind, in denen α, β, γ, δ u. s. w. je 1 Atom Wasserstoff oder 1 Atom eines andern Radicals bedeuten:

Chloride von

Ammonium.	Diaminammonium.	Triaminammonium.
$\left(\alpha\left(\left.\begin{matrix}\beta\\ \gamma\\ \delta\end{matrix}\right\}N\right)\right)Cl$	$\left(\alpha\left(\left.\begin{matrix}\beta\\ \gamma\\ \delta\end{matrix}\right\}N\right)_2\right)Cl$	$\left(\alpha\left(\left.\begin{matrix}\beta\\ \gamma\\ \delta\end{matrix}\right\}N\right)_3\right)Cl$

Oxydhydrate von

Ammonium.	Diaminammonium.	Triaminammonium.
$\left.\begin{matrix}\left(\alpha\left(\left.\begin{matrix}\beta\\ \gamma\\ \delta\end{matrix}\right\}N\right)\right)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\left(\alpha\left(\left.\begin{matrix}\beta\\ \gamma\\ \delta\end{matrix}\right\}N\right)_2\right)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\left(\alpha\left(\left.\begin{matrix}\beta\\ \gamma\\ \delta\end{matrix}\right\}N\right)_3\right)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

Mit anderen Worten wir müssen annehmen, dass ein Theil des Wasserstoffs im Ammonium durch Ammonium selbst oder durch eines seiner Derivate ersetzbar ist, wie sich durch nachstehende Schemata veranschaulicht:

Chloride von

Ammonium.	Ammoniammonium.	Diammoniammonium.
$\left[\begin{matrix}\alpha\\\beta\\\gamma\\\delta\end{matrix}\right\}N\Big]Cl$	$\left[\begin{matrix}\alpha\\\beta\\\gamma\\{[\alpha\beta\gamma\delta N]}\end{matrix}\right\}N\Big]Cl$	$\left[\begin{matrix}\alpha\\\beta\\{[\alpha\beta\gamma\delta N]}\\{[\alpha\beta\gamma\delta N]}\end{matrix}\right\}N\Big]Cl$

Oxydhydrate von

Ammonium.	Ammoniammonium.	Diammoniammonium.
$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\alpha\\\beta\\\gamma\\\delta\end{matrix}\right\}N\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\alpha\\\beta\\\gamma\\(\alpha\beta\gamma\delta N)\end{matrix}\right\}N\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\alpha\\\beta\\(\alpha\beta\gamma\delta N)\\(\alpha\beta\gamma\delta N)\end{matrix}\right\}N\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Nach dieser Ansicht müssten die Aethylderivate des Chinins und Strychnins für Diaminammoniumverbindungen gelten und das Radical $C_{40}H_{24}O_4$ im Chinin und $C_{42}H_{22}O_4$ im Strychnin sechsatomig functioniren:

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)(C_{40}H_{24}O_4)\}N_2\\H\end{matrix}\right\}O_2. \qquad \left.\begin{matrix}(C_4H_5)(C_{42}H_{22}O_4)\}N_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die Chininverbindung. Die Strychninverbindung.

Es existiren bis jetzt von dieser Art Verbindungen nur sehr wenige und die beiden, welche man mit mehr Recht als die eben genannten Chinin- und Strychninverbindungen hierher zählen könnte, sind zwei Derivate des Anilins, nämlich:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)(C_4H_4)_2(C_{12}H_5)_2\}N_2\\H\end{matrix}\right\}O_2. \qquad \left.\begin{matrix}(C_4H_5)(C_4H_4)_2(C_{12}H_5)_2\}N_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Methylbiäthylenbiphenyl-ammoniumoxydhydrat. Aethylbiäthylenbiphenyl-ammoniumoxydhydrat.

Die bisher betrachteten Ammoniumderivate entsprechen *einem* Molekül Wasser $\left(=\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2\right)$ und sind demnach — wenn man so sagen darf — einwässerig (monohydrisch). Seit der Untersuchung über die mehratomigen Alkohole ist man jedoch zu der Ansicht getrieben, dass durch den

Eintritt mehratomiger Radicale in irgend ein Molekularsystem 2, 3 und selbst mehr Wassermoleküle in ein neues complexeres verschmolzen werden können. Auf diese Art besitzen wir zweiwasserige (dihydrische), dreiwasserige (trihydrische), mit einem Wort vielwasserige (polyhydrische). Ferner stösst man unter den Substanzen vom Typus Chlornatrium auf manche Beispiele einer ähnlichen Verschmelzungstendenz. Da Ammoniumoxydhydrat und dessen Homologa monohydrische Derivate des Wassers sind und Chlorammonium einem Molekül Salz entspricht, so ist es folgerichtig, die Existenz di- und trihydrischer Ammoniumverbindungen und solcher Ammoniumsalze, die 2 oder 3 Molekülen Chlornatrium entsprechen, anzunehmen, etwa nach folgendem Schema:

Diammoniumbichlorid	$[\alpha_2\beta_2\gamma_2\delta_2\}N_2]Cl_2$.
Triammoniumtrichlorid	$[\alpha_3\beta_3\gamma_3\delta_3\}N_3]Cl_3$.
Diammoniumbioxydhydrat	$\left.\begin{matrix}[\alpha_2\beta_2\gamma_2\delta_2\}N_2]\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$.
Triammoniumtrioxydhydrat	$\left.\begin{matrix}[\alpha_3\beta_3\gamma_3\delta_3\}N_3]\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$.

Bei dieser Ansicht ist freilich die Speculation den Thatsachen etwas vorausgeeilt, aber man muss gestehen, dass auch nur sehr wenige Versuche zur Hervorbringung derartiger Verbindungen gemacht worden sind.

Unter den schon oben erwähnten Verbindungen würde das äthylirte Nicotin hierher gehören, wenn man nämlich seine Formel aus den angegebenen Gründen zu verdoppeln beliebt, es ist dann

$$\left.\begin{matrix}[(C_4H_5)_2(C_{10}H_7)_2\}N_2]\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$$ Biäthylbinicotyldiammoniumoxydhydrat.

Schliesslich werden als Diammoniumverbindungen die Chemiker wohl auch eine Reihe Körper ansehen, die vermittelst Substitution von Aethylen (ölbildendem Gas) und dessen Homologen an die Stelle des Wasserstoffs im Ammoniak entstehen. Das Aethylenbibromid verwandelt Ammoniak in mehrere Salze von der Zusammensetzung

$$C_2H_4NBr, C_4H_6NBr \text{ und } C_6H_8NBr.$$

Man hat diese Formeln verschieden interpretirt. Einige statuiren darin *einatomige* Radicale, C_2H, C_4H_3, C_6H_5, An-

dere dagegen zweiatomige, C_2H_2, C_4H_4, C_6H_6. Je nach der einen oder anderen Ansicht ist demnach ihre rationelle Formel:

$[(C_2H)H_3N]Br$ oder $[(C_2H_2)H_2N]Br$.
Formylammonium-bromid. Methylenammonium-bromid.

$[(C_4H_3)H_3N]Br$ oder $[(C_4H_4)H_2N]Br$.
Vinylammonium-bromid. Aethylenammonium-bromid.

$[(C_6H_5)H_3N]Br$ oder $[(C_6H_6)H_2N]Br$.
Allylammonium-bromid. Propylenammonium-bromid.

Eine dritte Ansicht, welche sich auf die chemische Natur und die Bildungsweise dieser Verbindungen stützt, betrachtet sie als Diammoniumverbindungen, welche 1, 2 oder 3 Aeq. des zweiatomigen Aethylens an der Stelle von 2, 4 oder 6 Aeq. Wasserstoff enthalten und dann werden ihre Formeln so:

$[(C_4H_4)H_6N_2]Br_2$ Aethylendiammoniumbromid.
$[(C_4H_4)_2H_4N_2]Br_2$ Biäthylendiammoniumbibromid.
$[(C_4H_4)_3H_2N_2]Br_2$ Triäthylendiammoniumbibromid.

Zur Vervollständigung dieser Reihe ist noch das Teträthylenglied zu entdecken.

Welche von diesen Ansichten die richtige sei, müssen spätere Untersuchungen lehren. Es verdient aber bemerkt zu werden, dass diese Verbindungen sich in manchen Beziehungen ganz anders verhalten, als man der Analogie nach erwarten sollte. Während nämlich die einatomigen Ammoniumsalze nicht zersetzbar sind, ohne dass sie Zersetzungsproducte von einem andern Typus liefern, sei es Ammoniumoxyd (Wassertypus) oder Wasser und ein Monoamin (Ammoniaktypus), lassen sich aus obigen Verbindungen die Basen frei machen ohne Aenderung des Typus. Statt dass die Verbindung $((C_2H_2)H_2\}N)Br$ resp. $(C_4H_4)H_6N_2)Br_2$ durch die Einwirkung von Oxyden in $(C_2H_2)H\}N$ resp. $(C_4H_4)H_4\}N_2$ zerfiele oder vielleicht in das Oxydhydrat eines Ammoniums resp. Diammoniums $\left.\begin{matrix}(C_2H_2)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2$ resp. $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)H_6N_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, entsteht eine flüchtige sauerstoffhaltige

Verbindung von der Zusammensetzung $((C_2H_2)H_2N)O$ oder $(C_4H_4)H_6N_2)O_2$, worin der Salztypus aufrecht erhalten ist.

Ueber die Bildung organischer Basen.

Die Entstehungsweise der in der Natur sich findenden stickstoffhaltigen Basen ist uns gänzlich unbekannt; inzwischen müssen sie wohl als Ammoniakderivate betrachtet werden, da das Ammoniak die Quelle des Stickstoffs in allen Vegetabilien ist. Da wir aber zur Zeit nicht wissen, unter welcher Substanzen Einfluss die Umbildung des Ammoniaks in Pflanzenalkaloide vor sich geht, so beziehen sich die nachfolgenden Angaben nur auf die Darstellung künstlicher Basen.

Sie entstehen grösstentheils durch directe Einführung organischer Radicale an die Stelle von Wasserstoff im Ammoniak, demnächst durch Reduction von Nitroverbindungen und endlich durch Zersetzung mancher stickstoffhaltiger Substanzen.

Die Substitution organischer Radicale

an die Stelle von Wasserstoff des Ammoniaks hat sich am fruchtbarsten gezeigt bei der Einwirkung der Bromide oder Jodide von Alkoholradicalen auf Ammoniak. Sie liefert stufenweise die drei Monoamine (Homologe des Ammoniaks) und zuletzt ein Ammoniumsubstitut nach dem Schema:

$$NH_3 + (C_{2n}H_{2n+1})J = (C_{2n}H_{2n+1})H_2\}N + HJ.$$
$$2.NH_3 + 2.(C_{2n}H_{2n+1})J = (C_{2n}H_{2n+1})_2H\}N + HJ + NH_4J.$$
$$3.NH_3 + 3.(C_{2n}H_{2n+1})J = (C_{2n}H_{2n+1})_3\}N + HJ + 2.NH_4J.$$
$$4.NH_3 + 4.(C_{2n}H_{2n+1})J = (C_{2n}H_{2n+1})_4\}NJ + 3.NH_4J.$$

Meistens bilden sich diese verschiedenen Verbindungen gleichzeitig, aber in ungleichen Mengen; in bedeutendem Ueberschuss finden sich stets vor das Jodammonium und das Tetrammoniumsubstitut, wenn Jodmethyl auf Ammoniak wirkt; lässt man dagegen Jodäthyl wirken, dann geht die Substitution mehr stufenweis vor sich und das Hauptproduct ist immer Aethylamin, welches für sich weiterhin durch Jodäthyl in Biäthylamin und dieses wieder in die nächstfolgende Stufe u. s. w. übergeführt werden kann.

Spart man nicht Zeit und Alkoholjodid, so lässt sich die Tetraverbindung leicht rein gewinnen und aus ihr kann man durch Behandlung mit Silberoxyd die Ammoniumbase und aus dieser durch Destillation das Triamin ebenfalls sehr rein darstellen. Bei dieser Destillation zersetzt sich die Methylbase unter Bildung von Holzgeist, die Aethylbase unter Bildung von Aethylengas und Wasser.

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4N\\H\end{matrix}\right\}O_2 = (C_2H_3)_3N \text{ und } \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_4N\\H\end{matrix}\right\}O_2 = (C_4H_5)_3N, C_4H_4 \text{ und } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die successive Ersetzung von Wasserstoff durch Radicale nach der eben erwähnten Methode liefert nicht nur eine sehr grosse Anzahl Basen, sondern sie ist auch ein sehr schätzenswerthes Mittel, uns über die rationelle Zusammensetzung mancher natürlicher Basen wenigstens bis zu einem gewissen Punkt aufzuklären, wie diess schon oben an den Beispielen des Nicotins, Codeïns, Strychnins u. a. dargethan ist. In anderen Fällen kann die Aufklärung eine vollständige sein. Die Base in der Häringslake z. B., welche die Zusammensetzung C_6H_9N hat, wurde anfangs für Propylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ gehalten. Bei ihrer Behandlung mit Jodmethyl zeigte sich indess, dass sie ein tertiäres Monoamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$, sei, denn sie nahm nur noch 1 Atom Methyl auf und ging damit sogleich in die Ammoniumbase über. — Das zweifach-schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak geht durch Natronkalk in eine flüchtige Base, die man lange Zeit hindurch für Aethylamin, $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, hielt, bis sich durch Behandlung mit Ammoniakjodiden zeigte, dass sie Bimethylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}N$, sei. — Auf analoge Art erfährt man, dass Anilin und seine Homologa primäre, Leucolin, Pyridin, Thialdin und deren Homologa tertiäre

Monoamine seien. Unter den Alkaloiden wiesen sich Codeïn und Morphin als tertiäre, Coniin als secundäres aus und Nicotin, Chinin, Cinchonin, Chinidin, Brucin und Strychnin liessen keine Entscheidung zu.

Unter den mannigfachen Versuchen, die in den Basen enthaltenen Radicale in erkennbarer Form abzuscheiden, Versuche, die meist von zweifelhaftem Erfolg begleitet waren, verdient nur der eine bemerkt zu werden, nämlich die Behandlung der Basen mit salpetriger Säure. Auf diesem Wege erhielt man aus Anilin Phenylalkohol

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \dddot{N} = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2, 2N \text{ und } \dot{H},$$

aber die der Formel entsprechende Quantität Zersetzungsproduct war nur ein geringer Antheil von der nach der Rechnung zu erwartenden; das meiste ging über in Nitrophenyl-Alkohol und harzige Stoffe. Aehnlich war es bei dem Toluidin, welches fast nur Nitrokresylalkohol lieferte. — Aethylamin und Amylamin gaben als Resultat die salpetrigsauren Aetherarten des Aethyls und Amyls neben anderen Producten.

Es scheinen bei dieser Zersetzungsweise zwei Phasen unterschieden werden zu müssen: in der ersten spaltet sich die Base unter Aufnahme von Wasser in Ammoniak und den Alkohol, in der zweiten zerlegt sich das Ammoniak mit der salpetrigen Säure in Wasser und Stickstoff. So geben anfangs das Phenylamin Ammoniak, das Aethylphenylamin Aethylamin.

Eine einfache Methode zur Abscheidung der Radicale der organischen Basen aufzufinden, ist das Bestreben unserer Zeit, und wenn wir die complicirteren Alkaloide in ihre Componenten werden zerlegen können, dann ist der Moment nicht mehr fern, in welchem wir diese Alkaloide künstlich zu erzeugen vermögen.

Bei der oben angeführten Methode zur Darstellung der Amine sind hauptsächlich bis jetzt die Jodide der einatomigen Alkohole (der fetten Säuren) angewendet worden.

Die Einwirkung der Bromide sauerstoffhaltiger (elektronegativer) Radicale liefert die neutralen Amide, inzwischen ist neuerlich auf die letztere Art doch auch eine sehr schwache Base gewonnen worden, das Glykokoll:

$$\underset{\text{Bromessigsäure.}}{C_4H_3BrO_4} + NH_3 = \underset{\text{Chlorwasserstoff-Glykokoll.}}{C_4H_5NO_4HCl.}$$

Die Anwendung der Bromide oder Jodide der zwei- und dreiatomigen Alkohole, welche noch reiche Ernte verspricht, hat bis jetzt schon einige bemerkenswerthe Verbindungen zu Tage gefördert, deren wahre Natur aber noch nicht klar vorliegt (s. oben das über Bibromäthylen Gesagte). Das Studium über das Verhalten des Ammoniaks gegen die Bromide dreiatomiger Alkohole beschränkt sich auf das Bromoform und das Allyltribromid; ersteres liefert Cyanammonium, letzteres Bibromallylammoniumbromid.

$$C_2HBr_3 \text{ und } 5.NH_3 = NH_4Cy \text{ und } 3.(NH_4Br);$$

$$2.(C_6H_5Br_3) \text{ und } 4.NH_3 = \left.\begin{matrix}(C_6H_4Br)\\(C_6H_4Br)\\H\\H\end{matrix}\right\}NBr \text{ und } 3(NH_4Br).$$

Die Einwirkung der Verbindungen zweiatomiger Alkohole auf die Monoamine liefert meistens Diammonium- oder auch Triammoniumbasen; so ist es z. B. bei dem Phenylamin:

$$4.\underset{\text{Phenylamin.}}{\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)} + 2.\underset{\text{Bibromäthylen.}}{(C_4H_4Br_2)} = \underset{\text{Biäthylenbiphenyl-Diammoniumbibromid.}}{\left.\begin{matrix}(C_4\,H_4)_2\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2Br_2} +$$

$$+ 2.\underset{\text{Bromwasserstoff-Phenylamin.}}{\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N,HBr\right)}.$$

$$4.\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) + \underset{\text{Chloroform.}}{C_2HCl_3} = \underset{\text{Chlorwasserstoff-Formylbiphenyldiamin.}}{\left.\begin{matrix}(C_2\,H)\\(C_{12}H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2,HCl} +$$

$$+ 2.\underset{\text{Chlorwasserstoff-Phenylamin.}}{\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N,HCl\right)}.$$

Mit Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, erzeugt das Anilin eine einsäurige Diaminbase, welche indessen auch als Triamin betrachtet werden kann:

$$6.\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)+C_2Cl_4=\left.\begin{matrix}(C_2N)\\(C_{12}H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_2HCl \text{ od. } \left.\begin{matrix}C_2\\(C_{12}H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3HCl+$$
$$+3.\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N,HCl\right).$$

Bemerkenswerth endlich ist die Einwirkung des Cyanchlorids oder -bromids auf Ammoniak und dessen Derivate, wodurch je nach der angewendeten Base Mono-, Di- oder Triamine entstehen:

$$\underset{\text{Aethylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N}+C_2NCl=\underset{\text{Cyanäthylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N,HCl};$$

$$\underset{\text{Biäthylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N}+C_2NCl=\underset{\text{Cyanbiäthylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N,HCl}.$$

$$\underset{\text{Anilin.}}{2.\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)}+C_2NCl=\underset{\substack{\text{Cyanbiphenyldiamin}\\\text{(Melanilin.)}}}{\left.\begin{matrix}C_2N\\(C_{12}H_5)_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_2,HCl}.$$

Das aus Ammoniak und Chlorcyan entstehende Cyanamid $(2.NH_3+C_2NCl=\left.\begin{matrix}C_2N\\H\\H\end{matrix}\right\}N+NH_4Cl)$ geht durch Wärme in Melamin, ein einsäuriges Triamin, über:

$$3.\left(\left.\begin{matrix}C_2N\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)=\left.\begin{matrix}(C_2N)_3\\H_6\end{matrix}\right\}N_3 \text{ Tricyantriamin.}$$

Wenn die Ersetzung des Wasserstoffs im Ammoniak durch sauerstoffhaltige Radicale stattfindet, dann ist das Product nur selten eine Base. Die Verbindungen, welche hauptsächlich unter diesen Umständen Basen erzeugen, sind die Aldehyde. Zuerst entstehen meist bei dieser Reaction neutrale Producte, die sogenannten Hydramide,

und diese werden erst durch Einwirkung höherer Temperatur oder kochender Alkalien basisch:

$2.(C_{14}H_6O_2) + 2.NH_3 = 6\dot{H}$ und $C_{42}H_{18}N_2$ = Amarin (durch
Bittermandelöl. Hydrobenzamid. Umsetzung).

$3.(C_4\ H_2O_4) + 4.NH_3 = 12\dot{H}$ und $(C_4H_2)_3\}N_4$.
Glyoxal. Glykosin.

$3.(C_6\ H_6O_2) + 2.NH_3 = 6\dot{H}$ und $(C_{18}H_{18})\}N_2$.
Aceton. Acetonin.

Bei der Entstehung von Basen vermittelst der Jodide, Chloride etc. und Oxyde scheidet der Wasserstoff des Ammoniaks in Gestalt von Jod-, Chlor- etc. Wasserstoff oder als Wasser aus. In vielen Fällen entstehen aber auch organische Basen durch directen Hinzutritt des Ammoniaks; diess zeigt sich bei der Bildung der sogenannten Harnstoffe:

Cyansäure $C_2HNO_2 + NH_3 = C_2O_2H_4N_2$ Harnstoff.

$C_2(C_2H_3)NO_2 + NH_3 = C_2(C_2H_3, H_3)N_2O_2$.
Cyans. Methyloxyd. Methylharnstoff.

$C_2(C_6H_5)NO_2 + NH_3 = C_2(C_6H_5, H_3)N_2O_2$.
Cyans. Allyloxyd. Allylharnstoff.

$C_2(C_{12}H_5)NS_2 + NH_3 = C_2(C_{12}H_5, H_3)N_2S_2$.
Schwefelcyanphenyl. Schwefelcyanharnstoff.

Auf den ersten Anblick scheint hier gar keine Substitution vorhanden zu sein; aber die anscheinende Anomalie verschwindet, wenn man bedenkt, dass die Harnstoffe Diamine sind, und dass die Cyansäure als ein Substitutionsproduct des Ammoniaks $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}N$, als ein secundäres Monoamin, betrachtet werden kann. Damit stimmt sehr gut ihre Entstehung als Phosgengas und Ammoniak überein,

$$NH_3 + C_2O_2Cl_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}N + 2HCl,$$

Phosgengas. Cyansäure.

wenn auch bei dieser Reaction die Cyansäure nicht als solche erhalten wird, sondern sogleich mit dem Ueberschuss des Ammoniaks Harnstoff bildet.

Man kann daher mit Recht diese Körper als Substitionsproducte ansehen und mit demselben Recht natürh auch die ferneren Harnstoffe:

Biäthylharnstoff arbonylbiäthylamin)

$$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_4H_5)\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Aethylamin. cyans. Aethyl (Carbonyläthylamin.)

ethyl-Allylharnstoff Carbonyläthylallyldiamin)

$$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)\\(C_4H_5)\\(C_6H_5)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_6H_5)\end{matrix}\right\}N.$$

cyans. Aethyl (Carbonylallylamin.)

hwefelallylphenylharnstoff

$$\left.\begin{matrix}(C_2\ S_2)\\(C_6\ H_5)\\(C_{12}H_5)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Anilin. Schwefelcyanallyl (Sulfocarbonallylamin.)

Dieselben Verbindungen erhält man auch durch die nwirkung des Wassers auf die cyansauren Aetherarten, dem 1 Atom Aether in Kohlensäure und ein Monoamin h zerlegt, welches letztere sich mit dem zweiten Atom reinigt:

$$2.((C_2O_2)(C_2H_3)\}N) + 2\dot{H} = C_2O_4 + \left.\begin{matrix}(C_2O_2)\\(C_2H_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

cyans. Methyl. Bimethylharnstoff.

$$2.((C_2O_2)(C_6H_5)\}N) + 2\dot{H} = C_2O_4 = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Biallylharnstoff (Sinapolin.)

Die Reduction der Nitroverbindungen

; eine zweite Quelle für die Darstellung organischer sen. Es haben sich bis jetzt mehrere Wege dargeboten, f denen man zum Ziel gelangt. Die erste Entdeckung eser Art war die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs f eine alkoholische Lösung des Nitrokörpers; diese geht vor sich, dass auf je 1 Aeq. NO_4 in der Nitroverbinng 6 Aeq. HS zur Zersetzung gehören, davon entfernen

4H die 4O aus dem nitrirten Glied, die anderen 2H setzen sich an deren Stelle, die 6S endlich fallen nieder; demnach findet ein Ersatz von NH_2 an die Stelle von NO_4 statt; allgemein lässt sich diess durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_mH_{n-q}O_p\underset{(NO_4)_q}{} + 6_qHS = \underset{\text{Die neue Base.}}{C_mH_{n-q}N_qO_p} + 6HS + 4_q\dot{H}.$$

Erfolgreicher ist oft als Reductionsmittel der Wasserstoff im status nascens und am zweckmässigsten lassen sich dazu Eisenfeilspähne und Essigsäure anwenden; auch arsenigsaures Kali oder Phosphor bei Anwesenheit von Alkalien.

Bisweilen reduciren selbst organische Substanzen die Nitrokörper, wie z. B. eine weingeistige Kalilösung das Nitrobenzol. Auf welche Art dieses geschieht, lässt sich bis jetzt noch nicht in allen Einzelheiten des Processes durchschauen, aber eine Phase davon scheint jedenfalls diese zu sein:

$$2.\underset{\text{Nitrobenzol.}}{(C_{12}H_5(NO_4))} + \underset{\text{Alkohol.}}{C_4H_6O_2} + 2\dot{K} = \underset{\text{Anilin.}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Azobenzol.}}{C_{12}H_5N} + \underset{\text{oxals. Kali.}}{K_2C_4O_8} + 4\dot{H}.$$

Die chemische Natur der durch Reduction eines Nitrokörpers entstandenen Verbindung hängt wesentlich von der Natur des Radicals $C_mH_nO_p$; ist diese neutral, so wird der Reductionskörper Base sein, andernfalls ist er schwache Base und schwache Säure zugleich. Ist gar kein Sauerstoff im Radical vorhanden, so wird das Reductionsproduct ein primäres Monoamin z. B. Nitrobenzol giebt Anilin (Phenylamin), Nitrotoluol Toluidin (Toluylamin), Nitronaphtalin Naphtalidin (Naphtylamin).

Aus manchen Nitroverbindungen, die theils sauerstofffrei, theils sauerstoffhaltig, theils stickstoffhaltig, theils schwefelhaltig sind, hat man Basen von noch zweifelhafter Constitution erhalten. Beispiele:

$C_{12}H_5N$ Azobenzol.	$C_{12}H_4(NO_4)N$ Nitrazobenzol.	giebt	$C_{12}H_6N_2$. Diphenin.
$C_{14}H_8O_2$ Anisol.	$C_{14}H_7(NO_4)O_2$ Nitranisol.	„	$C_{14}H_9NO_2$. Anisidin.
$C_{14}H_6O_4$ Benzoësäure.	$C_{14}H_5(NO_4)O_4$ Nitrobenzoësäure.	„	$C_{14}H_7NO_4$. Benzaminsäure.
$C_{14}H_7NO_2$ Benzamid.	$C_{14}H_6(NO_4)NO_2$ Nitrobenzamid.	„	$C_{14}H_8N_2O_2$. Carbanilamin.
$C_{24}H_{10}S_2O_4$ Sulfobenzid.	$C_{24}H_9(NO_4)S_2O_4$ Nitrosulfobenzid.	„	$C_{24}H_{11}NS_2O_4$. Sulfobenzamin.

Binitroverbindungen können bei der Reduction zweieri Veränderungen erleiden; sehr häufig verhalten sie sich ie die vorher erwähnten und tauschen H_2 gegen O_4 aus, ıdem sie Basen erzeugen, so z. B. liefern Binitrobenzol itrophenylamin und Trinitranisol Binitranisidin. Das 2. nd 3. Aeq. NO_4 verhalten sich in diesen Fällen wie 'asserstoff. — Selten erstreckt sich die Reduction auch uf ein zweites Aeq. NO_4. Die so entstehenden Basen entprechen dann 2 Aeq. Ammoniak und scheinen Diamine zu ein, obwohl ihre Natur noch nicht durch das Experiment stgestellt ist. Beispiele dafür sind:

initronaphtalin	$C_{20}H_6(NO_4)_2$	giebt	$C_{20}H_{10}N_2$ Azonaphtylamin.
initrobenzophenon	$C_{26}H_8(NO_4)_2O_2$	„	$C_{26}H_{12}N_2O_2$ Flavin.
initrobenzoësäure	$C_{14}H_4(NO_4)_2O_4$	„	$C_{14}H_8N_2O_4$ Benzobiaminsäure.
initrosulfobenzid	$C_{24}H_8(NO_4)_2S_2O_4$	„	$C_{24}H_{12}N_2S_2O_4$ Sulfobenzodiamin.

Es möge hier noch die Reduction des Azobenzols, $_{12}H_5N$, erwähnt werden, welches mittelst Schwefelwasserstoff in Benzidin, $C_{12}H_6N$, verwandelt wird. Obwohl zur eit noch ganz unbekannt mit der Constution des Benziins, so scheint es doch zweifellos ein zweisäuriges Dimin, $C_{24}H_{12}\}N_2$, zu sein.

Die trockne Destillation stickstoffhaltiger Substanzen

at eine sehr zahlreiche Menge Basen geliefert. Die dabei or sich gehende Zersetzung ist oft von sehr complicirter rt, bisweilen aber auch leicht zu durchschauen. So lie-

fert z. B. die Anthranilsäure einfach durch Verlust von Kohlensäure das Anilin: $C_{14}H_7NO_4 = C_{12}H_7N$ und $2\ddot{C}$.

Die Entstehung der Basen auf diesem Wege mag durch die Anwesenheit eiweissartiger Substanzen ihre Erklärung finden und das Experiment mit den stickstoffreichsten Pflanzentheilen spricht dafür. Eben daher lassen sich die zahlreichen Basen aus den Steinkohlen, dem Dippelschen Oel und den bituminösen Schiefern ableiten. Viele davon, wie die primären Monoamine der Alkoholradicale, Methylamin etc., sind von unzweifelhafter, manche wie die tertiären Monoamine der homologen Reihen des Pyridins und Leucolins von unbekannter Constitution. Die Base aus der Destillation der Bohnen, Fabin $= C_{10}H_6N$ oder $C_{10}H_7N$, ist ihrer rationellen Zusammensetzung nach ebenfalls dunkel.

Die durch trockne Destillation des Aldehyd-Ammoniaks erzeugte Base ist zwar noch nicht hinreichend untersucht, sie scheint aber ein Ammoniumoxydderivat zu sein und zwar $\left.\begin{matrix}((C_4H_3)_4N)\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Tetravinylammoniumoxydhydrat; ihre Bildung veranschaulicht sich dann folgendermaasen:

$$4.(C_4H_4O_2,NH_3) = \left.\begin{matrix}((C_4H_3)_4N)\\H\end{matrix}\right\}O_2, 3.NH_3 \text{ und } 6\dot{H}.$$

Aehnlich der trocknen Destillation bewirkt bisweilen das einfache Kochen stickstoffhaltiger Substanzen mit concentrirter Kalilauge eine Bildung von Basen.

Der schönste Beleg für diese Reaction ist die Umwandlung der cyansauren Aether und Harnstoffe. Sie findet statt unter Zersetzung von Wasser:

$$C_2O_2H\}N + 2\dot{K}\dot{H} = H_3N + K_2C_2O_6.$$
Cyansäure. kohlens. Kali.

$$C_2O_2(C_2H_3)\}N + 2\dot{K}\dot{H} = (C_2H_3)H_2\}N + K_2C_2O_6.$$
cyans. Methyl. Methylamin.

Substituirt man an die Stelle des Kalihydrats Aetherkali, so entstehen höhere Monoamine daraus:

$$C_2O_2(C_4H_5)N + 2(\dot{K}C_4H_5O) = (C_4H_5)_3\}N + K_2C_2O_6.$$
cyans. Aethyl. Trimethylamin.

Da die Harnstoffe als cyansaure Ammoniake angesehen werden können, so müssen durch ihre Zersetzung Ammoniak und die Umwandlungsproducte der Cyanate zum Vorschein kommen:

$$C_2O_2H_4\}N_2 + 2\dot{K}\dot{H} = 2.H_3N + K_2C_2O_6.$$
Harnstoff.

$$C_2O_2(C_2H_3)H_3\}N_2 + 2\dot{K}\dot{H} = (C_2H_3)H_2\}N + K_2C_2O_6 + H_3N.$$
Methylharnstoff. Methylamin.

$$C_2O_2(C_4H_5)_2H_2\}N_2 + 2\dot{K}\dot{H} = 2.[(C_4H_5)H_2\}N] + K_2C_2O_6.$$
Biäthylharnstoff. Aethylamin.

$$C_2O_2(C_4H_5)(C_{10}H_{11})H_2\}N_2 + 2\dot{K}\dot{H} = (C_4H_5)H_2\}N + (C_{10}H_{11})H_2\}N + K_2C_2O_6.$$
Aethylamylharnstoff. Aethylamin. Amylamin.

Aehnlich ist die Zersetzung des Indigs und Isatins mit schmelzendem Alkali:

$$C_{16}H_5NO_2 + 4.\dot{K}\dot{H} + 2\dot{H} = (C_{12}H_5)H_2\}N + 4H + 2.(K_2C_2O_6).$$
Indig. Anilin.

$$C_{16}H_5NO_4 + 4.\dot{K}\dot{H} = (C_{12}H_5)H_2\}N + 2H + 2.(K_2C_2O_6).$$
Isatin.

Die Zersetzungen von Chinin, Cinchonin, Strychnin, Piperin, Morphin, Codeïn und Narcotin durch Alkalien, welche oft besser glücken, wenn das Alkaloid zuvor mit Salpetersäure behandelt war, lassen sich nicht durch einfache Gleichungen ausdrücken, da ausser Leucolin, den Pyridinbasen und Methylamin noch andere Producte, darunter auch Basen entstehen, die noch nicht näher untersucht sind. Nicht minder complicirt ist die Zersetzung des Horns und animalischer Substanzen im Allgemeinen, wobei Glykokoll, Leucin, Tyrosin und Amylamin sich bilden.

Die Verbindungen der Aldehyde mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak liefern mit den Alkalihydraten ebenfalls Basen, deren Entstehungsweise ebenfalls nicht formulirt werden kann. Die des Acetaldehyds giebt Bimethylamin, die des Oenanthaldehyds ($C_{14}H_{14}O_2$) Tricaproylamin ($C_{36}H_{39}N$), die des Zimmtaldehyds ($C_{18}H_{18}O_2$) Triphenylamin ($C_{36}H_{15}N$).

Dagegen lässt sich die Entstehung der Basen aus dem der Destillation unterworfenen Schwefelcyanammonium durch einfache Formeln wiedergeben. Unter diesen findet sich ein amorpher Stoff, Melam, der mit Wasser drei verschiedene Basen erzeugen kann, welche als die ersten künstlich dargestellten Basen unser besonderes Interesse besitzen:

$$\underset{\text{Melam.}}{C_{12}H_9N_{11}} + 2\dot{H} = \underset{\text{Melamin.}}{C_6H_6N_6} + \underset{\text{Ammelin.}}{C_6H_5N_5O_2}.$$

$$C_{12}H_9N_{11} + 4\dot{H} = 2.C_6H_5N_5O_2 + NH_3.$$

$$C_{12}H_9N_{11} + 8\dot{H} = 2.\underset{\text{Amelid.}}{C_6H_4N_4O_4} + 3.NH_3.$$

Sarkosin entsteht einfach durch Kochen des Kreatins mit Barytwasser:

$$\underset{\text{Kreatin.}}{C_8H_9N_3O_4} + 2\dot{H} + 2Ba\dot{H} = \underset{\text{Sarkosin.}}{C_6H_7NO_4}, 2.NH_3, Ba_2C_2O_6.$$

Durch Oxydationsprocesse gebildet kennen wir nur wenige Basen; hierher gehören Cotarnin, Narcogenin, Harmin (welches auch fertig in den Samen von *Pegan. Harmala* vorkommt), Kakothelin und Methyluramin. Ihre Entstehung veranschaulicht sich so:

$$\underset{\text{Narcotin.}}{C_{46}H_{25}NO_{14}} + 4O = \underset{\text{Cotarnin.}}{C_{26}H_{13}NO_6} + \underset{\text{Opiansäure.}}{C_{20}H_{10}O_{10}} + 2\dot{H}.$$

$$2.C_{46}H_{25}NO_{14} + 4O = 2.\underset{\text{Narcogenin.}}{C_{36}H_{19}NO_{10}} + C_{20}H_{10}O_{10} + 2\dot{H}.$$

$$\underset{\text{Harmalin.}}{C_{26}H_{14}N_2O_2} + 2O = \underset{\text{Harmin.}}{C_{26}H_{12}N_2O_2} + 2\dot{H}.$$

$$\underset{\text{Brucin.}}{C_{46}H_{26}N_2O_8} + 5.\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} = \underset{\text{Kakothelin.}}{C_{40}H_{22}(NO_4)_2N_2O_{10}} + \underset{\text{salpetrigs. Methyloxyd.}}{C_2H_3O\dddot{N}} +$$

$$+ \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_4H_2O_8} + 2\ddot{N} + 4\dot{H}.$$

$$2.\underset{\text{Kreatin.}}{C_8H_9N_3O_4} + O_{10} = 2.\underset{\text{Methyluraminoxalat.}}{C_4H_7N_3, C_4H_2O_8} + 2.C_2O_4 + 2\dot{H}.$$

Auch bei der Fäulniss und Gährung wird ein Theil des Stickstoffs der Substanz in Gestalt organischer Basen abgeschieden: das Weizenmehl giebt dabei Aethylamin

Amylamin und Trimethylamin, welches letztere bekanntlich auch im Urin und der Heringslake sich findet.

Schliesslich sind noch einige Zersetzungsprocesse zu erwähnen, die ebenfalls organische Basen lieferten, aber noch nicht unter allgemeine Gesichtspunkte zu bringen sind:

Das oben erwähnte Glykokoll (Acetaminsäure), entdeckt durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Leim, darnach durch Zersetzung der Bromessigsäure, entsteht auch vermittelst Salzsäure aus der Hippur- und den Gallensäuren:

$$C_{18}H_9\,NO_6 + 2\dot{H} = C_4H_5NO_4 + C_{14}H_6O_4.$$
Hippursäure. Glykokoll. Benzoësäure.

$$C_{52}H_{43}NO_{12} + \dot{H} = C_4H_5NO_4 + C_{48}H_{38}O_8\dot{H}.$$
Gallensäure. Cholsäure.

$$C_{52}H_{43}NO_{10} + 2\dot{H} = C_4H_5NO_4 + C_{48}H_{40}O_8.$$
Hyoglykolsäure. Hyocholsäure.

Das Alanin (Propionaminsäure), welches durch die Einwirkung des Cyanwasserstoffs auf Aldehyd entdeckt wurde ($C_4H_4O_2 + HC_2N + 2\dot{H} = C_6H_7NO_4$) wird wohl auch (analog dem Glykokoll) aus Chlorpropionsäure und Ammoniak sich bilden lassen.

Das Valerianaldehyd giebt mit Blausäure Leucin:

$$C_{10}H_{10}O_2 + HC_2N + 2\dot{H} = C_{12}H_{13}NO_4.$$

Die Ammoniakverbindungen der Aldehyde lassen sich durch Schwefel- oder Selenwasserstoff in Basen verwandeln:

Aldehyd-Ammon. $3.C_4\,H_7\,NO_2 + 6HS = 6\dot{H},\ 2.NH_4S$ u. $C_{12}H_{13}NS_4$ Thialdin.

„ „ „ $+ 6HSe = 6\dot{H},\ 2.NH_4Se$ u. $C_{12}H_{13}NSe_4$ Selenaldin.

Valeraldehyd-Ammon. $3.C_{10}H_{13}NO_2 + 6HS = 6\dot{H},\ 2.NH_4S$ u. $C_{30}H_{31}NS_4$ Valerothialdin.

Isolirter stehen die Reactionen, vermöge deren Cyanäthin, Acediamin und Cyanolin sich bilden. Das erstere entsteht blos durch eine Verschmelzung von 3 At. Cyänthyl zu 1 At. der neuen Base, welche Kalium bewirkt: $3.C_4H_5Cy$

$=C_{12}H_{12}N_2$. Acediamin entsteht durch Zersetzung des Acetamids vermittelst Salzsäure:

$$2.C_4H_5NO_2 = C_4H_4O_4 + C_4H_6N_2.$$

Essigsäure. Acediamin.

Cyanolin bildet sich bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Aetherkali: $C_4H_5KO_2 + CyCl = KCl$ und $C_6H_5NO_2$; dasselbe ist isomer mit dem cyansauren Aethyloxyd.

Schon oben sind die zahlreichen Basen erwähnt, welche durch Substitution von Chlor, Brom, Jod und NO_4 an Stelle von Wasserstoff in den normalen Ammoniakderivaten entstehen können und es genügt auf den Reichthum des Phenylamins und Codeïns an diesen Substituten hinzuweisen. Einige davon entstehen nicht durch Verdrängung von Wasserstoff, sondern durch Assimilation von Jod oder Cyan, z. B. Codeïn $C_{36}H_{21}NO_6$, Trijodcodeïn $C_{36}H_{21}NO_6J_3$, Bicyancodeïn $C_{36}H_{21}NO_6Cy_2$. Sie sind meist weniger basisch als die ursprüngliche Verbindung, und wenn die Substitution weit gegangen ist, gar keine Basen mehr.

Ihre Darstellung geschieht meist direct, zuweilen aber auch aus Substituten. Das Isatin z. B. liefert durch Destillation mit Kali Phenylamin, Chlor- und Bromisatin geben auf dieselbe Weise Chlor- und Bromanilin, Bichlorisatin Bichlorphenylamin. Binitrobenzol giebt bei der Reduction Binitrophenylamin, Nitrobenzol Anilin.

Neuerlich ist eine Gruppe Basen entdeckt, die ein ungewöhnliches Substitutionselement, nämlich $\ddot{N}$, enthalten: Binitronaphtalin liefert bei der Reduction nicht Nitronaphtylamin, wie man erwarten sollte, sondern Ninaphtylamin

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_6(NO_2) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Die Metallamine.

In naher Beziehung zu den bisher abgehandelten Verbindungen stehen zwei Classen von Körpern, die sich

durch Substitution metallischer Elemente aus dem Ammoniak und Ammoniumoxyd ableiten.

Die *Ammoniakderivate* mit Metallen sind alle neutral und werden später bei den Amiden ihre Erwähnung finden, dagegen sind die metallischen *Ammoniumoxydhydratderivate* starke Basen und den organischen sehr ähnlich; und sie unterscheiden sich nur dadurch von den organischen, dass letztere kein unersetztes Wasserstoffatom mehr enthalten, während erstere nur 1 At. Wasserstoff durch ein Metall ersetzt bekommen haben.

Diese Art Basen sind bis jetzt meistens nur in ihren Salzverbindungen, wenig im freien Zustande untersucht worden. Ueberhaupt ist es nur erst eine kleine Anzahl Metalle, welche geneigt scheinen, derartige Verbindungen einzugehen. Voran stehen die des Platins und einiger zur Platingruppe gehöriger Metalle. Als Typus für die Formeln beider Classen wählen wir die Platinverbindungen:

Chloride $(PtH_3N)Cl$. Oxydhydrate $\left.\begin{matrix}PtH_3N\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Ihre Darstellung geschieht durch Behandlung der metallischen Chlorüre mit Ammoniak, wodurch die Chlorverbindung der neuen Base sich bildet und aus dieser lassen sich dann die anderen Salze oder auch vermittelst Silberoxyd das Oxydhydrat gewinnen. Wendet man statt Ammoniak organische Monoamine an, so erhält man Basen, die zugleich Wasserstoff durch ein organisches Radical vertreten enthalten, z. B.:

Palladäthylammoniumchlorid $(Pd(C_4H_5)H_2N)Cl$.
Palladophenylammoniumchlorid $(Pd(C_{12}H_5)H_2N)Cl$.

Aehnliche Resultate erhält man, wenn die Platinchloriddoppelsalze mancher organischer Basen mit Wasser gekocht werden, wobei Chlorwasserstoff und Chlor nebst anderen secundären Producten austreten. So liefert z. B. das Pyridinplatindoppelsalz das Chlorid der Base Platinpyridylammonium $Pt(C_{10}H_5)\}NCl$.

Durch gewisse chemische Agentien werden diese Salze in complicirtere Verbindungen zerlegt, über deren Constitution zum Theil noch Meinungsverschiedenheit

herrscht. Das Platammoniumchlorid $(PtH_3N)Cl$ geht durch Chlor in das Salz PtH_3NCl_2 über und dieses durch fortgesetztes Kochen mit Silbernitrat und nachmaligen Zusatz von Ammoniak in die Verbindung $Pt\ddot{H}_5NO_4$. In diesen abgeleiteten Stoffen sehen einige Chemiker höheres Chlorid und höheres Oxydhydrat des Platammoniums: $(PtH_3N)Cl_2$ und $\left.\begin{matrix}PtH_3N\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, andere vielmehr neue Basen, in denen der Wasserstoff durch ein Metallchlorür und Metalloxydul ersetzt ist, nämlich:

Chlorplatammoniumchlorid.	Oxyplatammoniumoxydhydrat.
$((PtCl)H_3N)Cl.$	$\left.\begin{matrix}(PtO)H_3N\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \dot{H}.$

Welcher Ansicht man auch sein mag, jedenfalls gehören einige Salze, die man durch Kochen der Platindoppelchloride gewisser organischer Substanzen erhält, zu derselben Kathegorie. Es liefert z. B. das Pyridinplatinchlorid mit Platopyridylammoniumchlorid ein neues Chlorid, welches auf dieselbe Menge Platopyridylammonium noch einmal so viel Chlor als das erstere enthält: $Pt(C_{10}H_5)\}NCl_2$.

Nicht minder verwickelt erscheint die Zusammensetzung der aus dem Platammoniumchlorid durch Ammoniak entstehenden Verbindung $(PtH_6N_2)Cl$, durch deren Zersetzung eine Reihe gut charakterisirter Salze und die Base $PtN_2H_6O\dot{H}$ gewonnen werden. Sie haben bedeutende Aehnlichkeit mit den oben erwähnten Diaminammoniumverbindungen organischer Basen, und man könnte das Chlorid als das des Plataminammonium $(Pt(H_3N)_2)Cl$ und die Base als Plataminammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix}Pt(H_3N)_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ bezeichnen.

Aber sie können auch als gewöhnliche Ammoniumverbinbungen betrachtet werden, wenn man annimmt, dass Wasserstoff im Ammoniak durch Ammonium ersetzbar ist:

Platammonammonium-chlorid.	Platammonammonium-oxydhydrat.
$\left.\begin{matrix}Pt\\(NH_4)\\H\\H\end{matrix}\right\}NCl.$	$\left.\begin{matrix}Pt(NH_4)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2.$

Aehnliche Verbindungen entstehen durch Behandlung des Platin- und Palladiumchlorürs mit überschüssigem Methyl- oder Aethylamin:

$[Pt(C_2H_3)_2(NH_4)]NCl$ Platobimethylaminammoniumchlorid.
$[Pd(C_4H_5)(NH_4)H]NCl$ Palladäthylaminammonimumchlorid.
$[Pd(C_4H_5)_2(NH_4)]NCl$ Palladbiäthylaminammoniumchlorid.

Ueber die Zusammensetzung der Verbindung, welche durch Einwirkung des Chlors auf Plataminammoniumchlorid entsteht und 1 Aeq. Chlor mehr enthält, gilt dasselbe, was oben über das correspondirende Chlorid, das aus Platammonium entsteht, gesagt ist. Es ist entweder Plataminammoniumbichlorid $(Pt(H_3N)_2]Cl_2$ oder Chlorplataminammoniumchlorid $[(PtCl)(H_3N)_2]Cl$. Letztere Ansicht findet ihre Stütze in dem Verhalten gegen Silbersalze, die anfangs nur die Hälfte des Chlors ausfällen, wobei ein neues Salz entsteht; dieses kann auch durch Einwirkung der Salpetersäure auf Platammoniumchlorid erhalten werden und seine Zusammensetzung ist nach der ersten Ansicht $Pt(H_3N)_2\left\}\begin{matrix}Cl\\NO_6\end{matrix}\right.$, nach der letzteren $(PtCl)(H_3N)_2NO_6$. Das entsprechende Oxyd $\left.\begin{matrix}Pt(H_3N)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ oder $\left.\begin{matrix}(PtCl)(H_3N)_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ist bis jetzt noch nicht dargestellt.

Die Quecksilbersalze verhalten sich gegen Ammoniak ganz ähnlich wie die Platinsalze. Die aus heisser Salmiaklösung, die mit Sublimat gemischt war, sich abscheidenden Dodekaëder sind Mercurammoniumchlorid $\left.\begin{matrix}Hg\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, werden sie mässig erhitzt, so entsteht ein Doppelsalz $\left.\begin{matrix}Hg\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + HgCl$. Es giebt analoge Jodide, aber nicht Sulfate, Nitrate, noch das Oxyd. Der weisse Präcipätat besteht aus $\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl$, Bimercurammoniumchlorid, wenn er mit überschüssigem Ammoniak, aus $\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl + 2HgCl$, wenn er mit überschüssigem Sublimat dargestellt wurde. Das gelbe Salz,

durch langes Waschen desselben sich bildend, kann als $\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl+\dot{H}g_2$, aber auch anders angesehen werden.

Das basisch salpetersaure Quecksilberoxyd-Ammoniak, wenn es mit Ammoniak und salpetersaurem Ammoniak gekocht wird, liefert ein gelbes Salz, welches als wasserhaltiges salpetersaures Bimercurammoniumoxyd $(Hg_2H_2N)NO_6+\dot{H}$ betrachtet werden kann. Das Salz, aus welchem es dargestellt wird, kann man als wasserhaltiges Trimercurammoniumnitrat ansehen $(Hg_3HN)NO_6+2\dot{H}$.

Der Quecksilberstickstoff Hg_3N hat keine basischen Eigenschaften und ist daher Trimercuramid.

Die aus gelbem Quecksilberoxyd und Ammoniak entstehende Verbindung, bei 130° getrocknet, ist eine starke Base, die als $\left.\begin{matrix}Hg_4N\\H\end{matrix}\right\}O_2+\dot{H}$ Tetramercurammoniumoxydhydrat formulirt werden kann. Da jedoch die Salze 2 Aeq. Wasser so fest halten, dass diese ohne Zersetzung nicht ausgetrieben werden können, so kann man sie besser als eine Verbindung von Bimercurammonium mit Quecksilberoxyd ansehen. Demnach würde das Chlorid $(Hg_4N)Cl+2\dot{H}$ gleichbedeutend sein mit der vorher erwähnten Verbindung $(Hg_2H_2N)Cl+2\dot{H}g$.

Der aus dem erhitzten weissen Präcipitat sich bildende rothe Körper, Quecksilberchloridstickstoff, ist augenscheinlich ein Doppelsalz $(Hg_4N)Cl+HgCl$.

In den Producten der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxydulsalze lassen sich ebenfalls Ammoniumverbindungen erblicken, in denen je 2 Atome Quecksilber (Hg) 1 Atom Wasserstoff ersetzen. Der Kalomel liefert $\left.\begin{matrix}Hg\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$ und $\left.\begin{matrix}Hg\\H_3\end{matrix}\right\}NCl+HgCl$. Der sogenannte *Mercur. solub. Hahnem.* ist von ungewisser Zusammensetzung, entweder enthält er $2\dot{H}g, \dot{H}g, \dddot{N}, H_3N$ oder $\dot{H}g, \dot{H}g, \dddot{N}, H_3N$; im ersteren Fall ist seine Formel $(Hg_3HN)NO_6+2\dot{H}$ oder $(HgH_3N)NO_6+2\dot{H}g$, im zweiten Fall $(Hg_2H_2N)NO_6+\dot{H}$ oder $(HgH_3N)NO_6+\dot{H}g$.

Dehnt man diese Anschauungsweise auf die Verbindungen des Ammoniaks mit anderen Metallsalzen aus, so

bekommt man eine ausserordentliche Anzahl Metallammoniumverbindungen, die bei Anwesenheit von nur 1 Aeq. Ammoniak einfache Ammoniumderivate sind, wie z. B. $(CuH_3N)Cl$, $(CuH_2N)Cl$, $(ZnH_3N)Cl$ u. s. w. Befinden sich aber mehrere Aeq. Ammoniak in der Verbindung, dann kann die Anwendung der Ammonammonium-Theorie nicht erspart werden, z. B.:

$$CuCl + 2NH_3 = \left.\begin{matrix}Cu\\(NH_4)\\H_2\end{matrix}\right\}NCl$$ Cuprammonammoniumchlorid.

$$\dot{A}g\dddot{N} + 2NH_3 = ((NH_4)AgH_2N)NO_6$$ Silberammonammoniumnitrat.

$$CuCl + 3NH_3 = Cu(NH_4)_2HN$$ Cuprodiammonammoniumchlorid.

Inzwischen hat diese Formulirungsart etwas sehr Gezwungenes, und wenn man erwägt, dass viele dieser Salze schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak verlieren und keine der in ihnen angenommenen Basen abgeschieden worden ist, so ist es einleuchtend dass man anf die Mehrzahl von ihnen die Metallammoniumtheorie nicht anwenden darf.

Schliesslich würden bei dieser Classe von Verbindungen die obwohl noch unvollkommen untersuchten ammoniakalischen Kobaltbasen nicht unerwähnt bleiben dürfen. Die Chloride derselben bestehen aus

Roseokobalt u. Purpureokobalt	Luteokobalt	Xanthokobalt
$5.H_3N, Co_2Cl_3$,	$6.H_3N, Co_2Cl_3$,	$\dddot{N}5.H_3N, Co_2OCl$,

aber ihre rationelle Zusammensetzung ist noch ganz unsicher. Dasselbe gilt von den den Roseokobaltsalzen analog zusammengesetzten Iridium- und Rhodiumverbindungen.

Basische Derivate vom Phosphor-, Antimon- und Arsen-Wasserstoff.

Die Analogie des Phosphor-, Arsen- und Antimon-Wasserstoffs mit dem Ammoniak findet sich nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in der Eigenschaft, Basen mit organischen Radicalen nach dem Typus Ammoniak zu bilden, indem durch letztere die Wasserstoffatome

jener ersetzt werden. Gleicherweise entstehen auch aus ihnen Verbindungen nach dem Typus Wasser, entsprechend dem Ammoniumoxydhydrat. Die Bezeichnungsweise dieser neuen Classe von Basen ist, um sie mit der der Ammoniakderivate conform zu machen, so gewählt worden:

Ammoniaktypus.		Wassertypus.	
$\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\\ \gamma\end{matrix}\right\}P$	Phosphine.	$\left.\begin{matrix}(\alpha\beta\gamma\delta)P\\ H\end{matrix}\right\}O_2$	Phosphoniumoxydhydrat.
$\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\\ \gamma\end{matrix}\right\}As$	Arsine.	$\left.\begin{matrix}(\alpha\beta\gamma\delta)As\\ H\end{matrix}\right\}O_2$	Arsoniumoxydhydrat.
$\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\\ \gamma\end{matrix}\right\}Sb$	Stibine.	$\left.\begin{matrix}(\alpha\beta\gamma\delta)Sb\\ H\end{matrix}\right\}O_2$	Stiboniumoxydhydrat.

Die Unähnlichkeit des Arsen- und Antimonwasserstoffs mit dem Ammoniak rücksichtlich ihres chemischen Verhaltens (da sie gar keine basischen Eigenschaften besitzen) verschwindet gänzlich in den aus ihnen abgeleiteten Verbindungen mit organischen Radicalen. Der Phosphorwasserstoff liefert zwar ein Paar Salze mit Jod- und Bromwasserstoff, aber er ist nur von sehr schwach basischen Eigenschaften. Die Verbindungen des Phosphors mit den Alkoholradicalen dagegen sind, obwohl ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben, mächtige Basen und liefern schöne Salze, namentlich Platinverbindungen. Alle Ungleichheiten der nach dem Ammoniaktypus zusammengesetzten Phosphine, Arsine u. s. w. unter einander hören auf, sobald sie in die -onium-Verbindungen übergehen.

Der elektropositive Charakter der vier Classen von Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- und Antimon-Basen, nimmt von denen des Stickstoffs an zu und ist am grössten in denen des Antimons. Trimethylamin und -äthylamin verbinden sich nicht direct mit Sauerstoff, Chlor, Brom etc., während diess die correspondirenden Phosphor-, Arsen- und Antimon-Basen thun, und zwar mit solcher Energie, dass die Arsine und Stibine aus den stärksten Säuren das negative Element sich aneignen. Die Phosphorbasen sind weniger kräftig, sie bilden sowohl Salze mit den Säuren, als auch directe Verbindungen mit den elektronegativen

Körpern, und sind so das Mittelglied zwischen der Stickstoffgruppe einerseits und der Arsen- und Antimongruppe andererseits. Aber dieser Unterschied ist nicht mehr bemerklich, sobald sich die dem Ammoniumoxydhydrat analogen Substanzen gebildet haben.

Vergleichen wir die verschiedenen Unterabtheilungen der Amingruppe mit den in Rede stehenden Verbindungen, so vermissen wir die primären und secundären Substitutionsglieder der letzteren, indem bis jetzt nur tertiäre Mono-Phosphine, -Arsine und -Stibine darzustellen gelungen sind. Nachstehende Tabelle giebt eine schematische Uebersicht der vorhandenen Verbindungen:

Phosphorbasen.

Typus Ammoniak.	Typus Wasser.
Trimethylphosphin. $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}P$	Oxydhydrat d. Tetramethylphosphoniums. $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4P\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Triäthylphosphin. $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}P$	Oxydhydrat d. Trimethyläthylphosphoniums. $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_3(C_4H_5)P\\H\end{matrix}\right\}O_2$
	Oxydhydrat d. Trimethylamylphosphoniums. $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})P\\H\end{matrix}\right\}O_2$
	Oxydhydrat d. Teträthylphosphoniums. $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_4P\\H\end{matrix}\right\}O_2$
	Oxydhydrat d. Triäthylvinylphosphoniums. $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3(C_4H_3)P\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Arsenbasen.

Triäthylarsin. $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}As$	Oxydhydrat d. Tetramethylarsoniums. $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4As\\H\end{matrix}\right\}O_2$
	Oxydhydrat d. Teträthylarsoniums. $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_4As\\H\end{matrix}\right\}O_2$
	Oxydhyrat d. Bimethylbiäthylarsoniums. $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2As\\H\end{matrix}\right\}O_2$
	Oxydhydrat d. Bimethylbiamylarsoniums. $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})_2As\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Antimonbasen.

Typus Ammoniak.	Typus Wasser.
Trimethylstibin.	Oxydhydrat d. Tetramethylstiboniums.
$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} Sb$	$\left.\begin{matrix} (C_2H_3)_4Sb \\ H \end{matrix}\right\} O_2$
Triäthylstibin.	Oxydhydrat d. Teträthylstiboniums.
$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} Sb$	$\left.\begin{matrix} (C_4H_5)_4Sb \\ H \end{matrix}\right\} O_2$
	Oxydhydrat d. Tetramylstiboniums.
	$\left.\begin{matrix} (C_{10}H_{11})_4Sb \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Die Darstellung der Phosphor-, Arsen- und Antimon-Basen ist bis jetzt noch nicht durch directe Substitution des Wasserstoffs in den drei Hydrüren geglückt, sondern beschränkt sich auf die Zersetzung entweder von Phosphor-, Arsen- oder Antimonmetallen durch die Jodide, Chloride oder Bromide der Alkoholradicale oder von Verbindungen der letzteren mit Metallen durch die Chloride des Phosphors, Arsens und Antimons. Das letztere Verfahren liefert diese Basen reichlicher und sehr rein. Die Zersetzungen gehen beispielsweise so vor sich:

$Na_3As + 3.C_4H_5J = 3NaJ$ und $(C_4H_5)_3As$ (Triäthylarsin).

$3.C_4H_5Zn + AsCl_3 = 3ZnCl$ und $(C_4H_5)_3As$.

Um diese Verbindungen in -onium-Verbindungen zu verwandeln, genügt die Behandlung derselben mit einem Alkoholradicalchlorid oder Jodid, z. B.:

$(C_4H_5)_3P + C_4H_5J = ((C_4H_5)_4P)J$ Teträthylphosphoniumjodid

und die entsprechende Verbindung vom Wassertypus erhält man daraus durch Silberoxyd:

$(C_4H_5)_4PJ + \dot{A}g + \dot{H} = AgJ$ und $\left.\begin{matrix} (C_4H_5)_4P \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Teträthylphosphoniumoxydhydrat.

In der Arsenreihe gelingt die Darstellung der Arsoniumverbindungen auch durch Behandlung von Kakodyl, $(C_2H_3)_2As$, mit Jodiden der Alkoholradicale.

Metallphosphoniumverbindungen.

Sehr leicht kann man die den Platammoniumsalzen entsprechenden Glieder aus der Phosphor-, Arsen- und

ıd Antimon-Reihe darstellen, indem die betreffenden -ine it Platinchlorid vermischt werden. Folgende sind untercht:

$(Pt(C_4H_5)_3P)Cl$ Platotriäthylphosphoniumchlorid.

$(Pt(C_4H_5)_3As)Cl$ Platotriäthylarsoniumchlorid.

$(Pt(C_4H_5)_3Sb)Cl$ Platotriäthylstiboniumchlorid.

Analoge Substanzen erhält man vermittelst Goldlorid:

$(Au(C_4H_5)_3P)$ Cl Aurotriäthylphosphoniumchlorid.

$(Au(C_4H_5)_3As)Cl$ Aurotriäthylarsoniumchlorid.

$(Au(C_4H_5)_3Sb)Cl$ Aurotriäthylstiboniumchlorid.

Die Bildung dieser Verbindungen geht vor sich unter eichzeitiger Entstehung der Bichloride der -ine-Basen:

$$3.(C_4H_5)_3P + 2.PtCl_2 = 2.(Pt(C_4H_5)_3P)Cl + (C_4H_5)_3PCl_2.$$

$$2.(C_4H_5)_3P + AuCl_3 = (Au(C_4H_5)_3P)Cl + (C_4H_5)_3PCl_2.$$

Diphosphoniumverbindungen.

Wenn die Chloride, Bromide und Jodide zweiatomiger ıdicale unter gewissen Bedingungen mit Monophosphinen sammentreffen, so entstehen neue zweiatomige Körper, phosphoniumverbindungen, analog den Diammoniums. e einzige näher untersuchte Verbindung ist

$(C_4H_4)(C_4H_5)_6P_2)Br_2$ Aethylenhexäthylphosphoniumbromid.

Daraus durch Silberoxyd die Base

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)(C_4H_5)_6P_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Phosphamine.

Vereinigen sich Monamine und Monophosphine von tgegengesetztem chemischen Charakter, so bildet sich ıe eigenthümliche Art Harnstoffe, die den Namen Phosamine bekommen haben. Die merkwürdigste Verbinng davon ist

$$(C_2S_2)(C_4H_5)_3(C_{12}H_5)\}NP,$$

› entsteht durch Einwirkung von Schwefelcyanphenyl f Triäthylphosphin und ist ein Harnstoff, $C_2O_2H_4N_2$, in ılchem der Sauerstoff durch Schwefel, der Wasserstoff rch 3 At. Aethyl und 1 At. Phenyl und die Hälfte des ickstoffs durch Phosphor vertreten sind.

Diese Substanz ist eine wohl charakterisirte Base, die sich mit 1 At. wasserhaltiger Säure vereinigt und auch mit den Jodiden von Aethyl und Methyl. Die Constitution der letzteren Verbindungen gleicht den Diaminammoniums der Stickstoffreihe:

$$[(C_2H_3)((C_2S_2)(C_4H_5)_3(C_{12}H_5)NP)]J.$$

B. Die Amide.

Mit diesem Namen hat man eine grosse Classe von Substanzen bezeichnet, in denen als Abkömmlingen von Ammoniak der Wasserstoff durch Säureradicale vertreten ist, wodurch die basischen Eigenschaften des Ammoniaks verloren gegangen sind. Oft sind die Amide in ihrer Zusammensetzung analog den Aminen betrachtet worden, nur von neutraler Beschaffenheit; aber dieser Unterschied ist sehr künstlich. Denn es findet in der That ein allmählicher Uebergang zwischen beiden statt und wir haben neuerlich einige bis dahin wohlbekannte Amide sich mit Säuren verbinden sehen, also Amine werden, und andererseits giebt es Aminsalze von grosser Unbeständigkeit. Ein deutlicherer Unterschied zwischen beiden giebt sich in ihrem Verhalten gegen Zersetzungsagentien kund: Die Amine lassen sehr selten die in ihnen enthaltenen Radicale in gut erkennbarer Verbindung frei machen, die Amide liefern leicht Ammoniak und die Oxydhydrate ihrer Radicale. Leicht unterscheidet man beide durch ihr Verhalten gegen kochende Kalilauge, worin die Amine unzersetzt bleiben.

a) *Monoamide.*

Diese Abkömmlinge von 1 Molekül Ammoniak zerfallen je nach der Anzahl vertretener Wasserstoffatome in 3 Classen:

primäre.	secundäre.	tertiäre.
$\left.\begin{matrix}\alpha\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}\alpha\\\beta\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}\alpha\\\beta\\\gamma\end{matrix}\right\}N$

Die beiden ersteren davon enthalten feste, krystallinische, schmelzbare und unzersetzt flüchtige, die letzte theils flüssige, auch unzersetzt flüchtige Körper.

Aus der ungewöhnlich reichen Classe der *primären Monoamide* soll nur eine kleine Auswahl gemacht werden:

Acetamid. $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ Chloracetamid. $\left.\begin{matrix} C_4(H_2Cl)O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ Trichloracetamid. $\left.\begin{matrix} C_4Cl_3O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

Benzamid. $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ Nitrobenzamid. $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(NO_4)O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

Cumaramid. $\left.\begin{matrix} C_{18}H_5O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ Sulfophenylamid. $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5S_2O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

Ihre Darstellung gelingt am schnellsten und besten, wenn die Chloride der Säureradicale mit Ammoniakgas oder kohlensaurem Ammoniak behandelt werden:

$$\underset{\text{Anisylchlorid.}}{(C_{16}H_7O_4)Cl} + NH_3 = \left.\begin{matrix} C_{16}H_7O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \text{ (Anisamid)} + NH_4Cl.$$

Die älteste Bereitung derselben bestand in der trocknen Destillation der Ammoniumoxydsalze und der Digestion von den Aetherarten der einbasigen Säuren mit Ammoniaklösung:

$$\underset{\text{essigs. Ammoniumoxyd.}}{\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H_4N \end{matrix}\right\} O_2} - 2\dot{H} = \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N;$$

$$\underset{\text{butters. Aether.}}{\left.\begin{matrix} C_8HO_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2} + NH_3 = \underset{\text{Butyramid.}}{\left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} + \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2}.$$

Neuerlich hat man beobachtet, dass die wasserfreien einbasigen Säuren durch Behandlung mit Ammoniak auch die Amide liefern:

$$\underset{\text{Zimmtsäure.}}{\left.\begin{matrix} C_{18}H_7O_2 \\ C_{18}H_7O_2 \end{matrix}\right\} O_2} + 2.H_3N = \underset{\text{Cinnamid.}}{\left.\begin{matrix} C_{18}H_7O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N} + \underset{\text{zimmts. Ammoniumoxyd.}}{\left.\begin{matrix} C_{18}H_7O_2 \\ H_4N \end{matrix}\right\} O_2}.$$

Durch Aufnahme zweier Aeq. Wasser gehen die Amide in die Ammoniumoxydsalze über und diess geschieht leicht bei Behandlung mit Mineralsäuren oder Alkalien, manchmal auch bei blossem Kochen mit Wasser.

Auch die *secundären Monoamide* sind reichlich vertreten und man kann sie in drei Unterabtheilungen bringen, je nachdem die 2 Aeq. ihres Wasserstoffs α, durch 2 einatomige Säureradicale, oder β, durch 1 einatomiges Säure- und 1 einatomiges Alkoholradical, oder γ, durch 1 zweiatomiges Säureradical vertreten sind. Beispiele dafür sind:

α.	β.	γ.
Biacetamid.	Methylacetamid.	Carbonylamid (Cyansäure).
$\left.\begin{array}{r}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\\H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}C_2H_3\\C_4H_3O_2\\H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}C_2O_2\\H\end{array}\right\}N$
Sulfophenylbenzamid.	Phenylbenzamid.	Succinimid.
$\left.\begin{array}{r}C_{12}H_5O_4S_2\\C_{14}H_5O_2\\H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}C_{12}H_5\\C_{14}H_5O_2\\H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}C_8H_4O_4\\H\end{array}\right\}N$ Phtalimid. $\left.\begin{array}{r}C_{16}H_4O_4\\H\end{array}\right\}N$

Diese Classe Amide bereitet man aus den primären durch Einwirkung einatomiger Chloride oder Behandlung mit Salzsäure:

$$\left.\begin{array}{r}C_{12}H_5O_4S_2\\H\\H\end{array}\right\}N+(C_{12}H_5O_4S_2)Cl=\left.\begin{array}{r}C_{12}H_5O_4S_2\\C_{12}H_5O_4S_2\\H\end{array}\right\}N+HCl;$$

$$2.\left(\left.\begin{array}{r}C_4H_3O_2\\H\\H\end{array}\right\}N\right)+HCl=\left.\begin{array}{r}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\\H\end{array}\right\}N+NH_4Cl.$$

Für die Entstehungsweise der zweiten Unterabtheilung (β) mögen folgende Schemata als Beispiele dienen:

Destillation von

$$\left.\begin{array}{r}C_{12}H_5\\H\\H\end{array}\right\}NHCl \text{ mit } \left.\begin{array}{r}C_4H_3O_2\\K\end{array}\right\}O_2 \text{ giebt } \left.\begin{array}{r}C_4H_3O_2\\C_{12}H_5\\H\end{array}\right\}O_2+KCl+2\dot{H}.$$

Chlorwasserst. Anilin. — essigs. Kali. — Phenylacetamid.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2+\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N=\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N+\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Essigsaures Aethyloxyd. Methylamin. Methyl-acetamid. Alkohol.

$$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2+2.\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)=\left.\begin{matrix}C_8\,H_7\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N+\left.\begin{matrix}C_8\,H_7O_2\\(C_{12}H_5)H_3N\end{matrix}\right\}O_2.$$

Buttersäure-anhydrid. Anilin. Phenylbutyr-amid. Buttersaures Phenylamin.

$$2.\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)+(C_{16}H_7O_4)Cl=\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{16}H_7O_4\\H\end{matrix}\right\}N+\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}NHCl.$$

Anilin. Chloranisyl. Phenylanis-amid. Chlorwasserst. Anilin.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N+\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2=\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N+C_2O_4.$$

Cyans. Aethyl. Essigsäure. Aethylacetamid.

Säuren und Alkalien zersetzen diese secundären Monoamide derartig, dass die Radicale derselben in Säuren und Monoamine übergehen; aus dem Aethylacetamid z. B. würden demnach Aethylamin und Essigsäure reproducirt werden.

Die Glieder der dritten Unterabtheilung (γ), welche die ehemals unter dem Namen Imide bekannten Körper umfasst, also ausser den oben genannten drei noch $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\H\end{matrix}\right\}N$ Schwefelcyanwasserstoff, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N$ Citraconimid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6O_4\\H\end{matrix}\right\}N$ Pyrotartrimid und $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}O_4\\H\end{matrix}\right\}N$ Camphorimid bilden sich alle, mit Ausnahme des Carbonylamids, durch trockne Destillation saurer Ammoniaksalze zweibasiger Säuren unter Ausscheidung von 4 Aeq. Wasser, ausserdem auch durch Einwirkung des Ammoniaks auf die Anhydride zweibasiger Säuren

$$2.(C_8H_4O_4\}O_2)+3NH_3=\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N+\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\(H_4N)_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Bernsteinsäure. Succinimid. Bernsteinsaures Ammoniak.

und durch Erhitzen der primären Monaminsäuren und der primären Diamide (s. unten):

$$\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)H_2N\\H\end{matrix}\right\}O_2 - 2\dot{H} = \left.\begin{matrix}C_8H_8O_4\\H\end{matrix}\right\}N;$$

Succinaminsäure. Succinimid.

$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 - NH_3 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Succinyldiamid. Succinimid.

Da die Cyansäure durch einen analogen Process, welcher Ammoniak eliminirt, nämlich durch Destillation des Harnstoffs (Carbonyldiamids) mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht, so kann man sie zu der in Rede stehenden Classe der Amide zählen.

Einige Chemiker verdoppeln die Formeln der Imide und sehen sie als secundäre Diamide an

$$2.\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2;$$

indessen dazu geben bis jetzt experimentelle Thatsachen noch kein Recht.

Manche der secundären Monoamine besitzen den Charakter schwacher Säuren und verbinden sich mit Metallen an Stelle des letzten Wasserstoffatoms. Unter Einfluss von Säuren und Alkalien gehen sie in Ammoniak und die Säure des vorhandenen Radicals über.

In den *tertiären Monoamiden* sind in sehr mannigfacher Weise Radicale an die Stelle des Wasserstoffs getreten, und es lassen sich aus ihnen 5 Unterabtheilungen machen:

α) Substitution von 3 Säureradicalen:

Sulfophenylbibenzamid.	Sulfophenylacetylbenzamid.	Sulfophenylbenzoylcuminamid.
$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4S_2\\C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4S_2\\C_4H_3O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4S_2\\C_{14}H_5O_2\\C_{20}H_{11}O_2\end{matrix}\right\}N.$

Verbindungen, welche 3 At. desselben Radicals enthalten, giebt es bis jetzt noch nicht. Diese Körper entstehen durch die Einwirkung von Chloriden einbasiger Säuren auf die Silbersalze secundärer Monoamide, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4S_2\\C_{14}H_5O_2\\Ag\end{matrix}\right\}N + \underset{\text{Cuminylchlorid.}}{(C_{20}H_{11}O_2)Cl} = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4S_2\\C_{14}H_5O_2\\C_{20}H_{11}O_2\end{matrix}\right\}N$$

und werden durch Alkalien und Ammoniak in die betreffenden Säuren zerlegt.

β) Substitution von 1 Alkohol- und 2 Säureradicalen:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} N \text{ Aethylbiacetamid.} \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} N \text{ Phenylbibenzamid.}$$

Diese bis jetzt nur sehr spärlich vertretene Abtheilung muss einst sehr viele Glieder besitzen.

Diese Verbindungen entstehen in der Regel aus Chloriden einbasiger Säuren und secundären Monoaminen z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N + \underset{\text{Chlorbenzoyl.}}{(C_{14}H_5O_2)Cl} = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} N + HCl.$$

Nur das Aethylbiacetamid ist auf aussergewöhnliche Art erhalten, die aber vielleicht allgemeinerer Anwendung fähig sein wird, nämlich aus wasserfreier Essigsäure und cyansaurem Aethyl:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} N + C_2O_4.$$

Monoamide dieser Abtheilung mit 1 Aeq. Säure- und 2 Aeq. Alkoholradical sind zur Zeit noch nicht bekannt, aber sicherlich werden sich deren gewinnen lassen durch Einwirkung von Säurechloriden auf secundäre Monoamine oder von Alkoholjodiden auf primäre Monoamide.

γ) Substitution von 1 einatomigen und 1 zweiatomigen Säureradical

kennen wir nur in einer Verbindung

$$\left.\begin{matrix} C_8H_8O_4 \\ C_{12}H_5O_4S_2 \end{matrix}\right\} N \text{ Succinylsulfophenylamid,}$$

welche durch Einwirkung von Sulfophenylchlorid auf Succinimid entsteht.

δ) Substitution von 1 Alkohol- und 1 zweiatomigen Säureradical.

Diese Art Verbindungen zählen die meisten Repräsentanten der tertiären Monoamide:

Aethylcarbonamid (cyans. Aethyloxyd.)	Carbonylphenylamid (cyans. Phenyl.)	Sulfocarbonphenylamid (Schwefelcyanphenyl.)	Phenylsuccinimid (Succinanil.)
$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2\,O_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2\,S_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_8\,H_4O_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$

Phenylcitraconimid.	Phenylphtalimid.	Phenylcamphorimid.
$\left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_4O_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}O_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$

Man erhält sie auf mannigfaltige Weise. Die Darstellung der cyansauren Aetherarten ist bekannt; die entsprechenden Phenylverbindungen bilden sich aus den secundären Diamiden durch Entziehung von Phenylamin mittelst wasserfreier Säuren, Chloride und dergleichen:

$$\left.\begin{matrix}C_2\,O_2\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 - \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_2\,O_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N$$

Carbonylbiphenyldiamid. Phenylcarbonamid.

Allgemeiner anwendbar ist die Zersetzung primärer Monoamine entweder durch zweiatomige Chloride:

$$3.\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right) + (C_8H_4O_4)Cl_2 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N + 2.(C_{12}H_7N, HCl),$$

Anilin. Succinylchlorid. Phenylsuccinimid.

oder durch die Hydrate zweibasiger Säuren:

$$C_{12}H_7N + \left.\begin{matrix}C_{16}H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N - 2\dot{H},$$

Citraconsäure. Phenylcitraconimid.

oder durch Anhydride:

$$C_{12}H_7N + (C_{16}H_4O_4)O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{16}H_4O_4\end{matrix}\right\}N + 2\dot{H}.$$

Phtalsäure. Phnylphtalimid.

Die mehrsten Abkömmlinge des Anilins, welche mit dem Namen Anile bezeichnet worden sind, gehören hierher.

Durch Alkalien (fixe) werden diese Amide in primäre Monoamine und die Kalisalze der anwesenden Säureradicale zersetzt: $\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N + 2\dot{K}\dot{H} = C_4H_7N + 2\dot{K}\ddot{C}\right)$; mit Ammoniak oder Monoaminen liefern manche von ihnen Diamine oder Diamide, z. B.:

$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$ Aethylharnstoff (Carbonyläthyldiamin.)
Cyans. Aether.

$\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N + C_{12}H_7N = \left.\begin{matrix}C_2H_2\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ Biphenylsulfocarbonyldiamid,
Schwefelcyanphenyl.

andere von ihnen geben mit Ammoniak die Salze von Aminsäuren, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{16}H_4O_4\end{matrix}\right\}N + 2\dot{H} + NH_3 = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)(C_{16}H_4O_4)H\ N\\H_4N\end{matrix}\right\}O_2.$$

Phenylphtalimid. phenylphtalamins. Ammoniumoxyd.

ε) Substitution eines dreiatomigen Radicals.

Hierher gehören die sogenannten Nitrile, deren Ursprung und Verhalten gegen manche Reagentien viel Aehnlichkeit mit den Monoamiden hat, deren Stellung im System aber noch nicht endgültig entschieden ist:

Formonitril (Blausäure.)	Acetonitril (Vinylamid.)	Propionitril (Allylamid.)	Benzonitril.	Cumonitril.
$(C_2H)N$	$(C_4H_3)N$	$(C_6H_5)N$	$(C_{14}H_5)N$	$(C_{20}H_{11})N$

Die Annahme dreiatomiger Radicale in diesen Verbindungen stützt sich auf deren notorisches Vorkommen in mehren Chloriden, Bromiden z. B. C_2HBr_3, $C_6H_5Br_3$ u. a., und selbst in Sauerstoffverbindungen $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ Glycerin. Von den Chloriden können einige in der That durch Ammoniak in die entsprechenden Nitrile verwandelt werden, so geht z. B. das Bromoform unter Druck in Blausäure und Bromwasserstoff über ($C_2HBr_3 + NH_3 = C_2HN + 3HBr$).

Im Allgemeinen bilden sich die Nitrile durch trockne Destillation der Ammoniumoxydsalze einbasiger Säuren oder der Monamide oder der Behandlung letzterer mit wasserfreier Phosphorsäure oder Fünffach-Chlorphosphor.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H_4N\end{matrix}\right\}O_2 - 4\dot{H} = (C_4H_3)N, \quad \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N - 2\dot{H} = (C_4H_3)N.$$

Acetonitril.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + \dddot{P} = (C_6H_5)N + \dot{H}_2\dddot{P};$$

Propionamid. Propionitril.

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + PCl_5 = (C_{14}H_5)N + PO_2Cl_3.$$

Benzonitril.

Die Entstehungsweise und das Verhalten der Blausäure gegen Metalloxyde ist der Ansicht, dass sie H mit C_2 zum Radical vereinigt enthalte, durchaus nicht günstig und da überdiess die anderen Nitrile sich auch aus Cyanverbindungen erhalten lassen, auch die Radicale aus den Nitrilen noch in keine andere Verbindung unzweideutigerer Constitution sich haben überführen lassen, so darf man wohl die Nitrile nicht als Ammoniakderivate nach dem Typus NH_3, sondern als Cyanüre nach dem Typus NaCl ansehen:

$$(C_2H)N = HC_2N;\ (C_4H_3)N = (C_2H_3)C_2N \text{ u. s. w.}$$

Uebrigens zersetzen sie sich mit Alkalien und Säuren wie die anderen Amide und nur in hoher Temperatur liefern sie mit Kalium Cyanmetalle.

b) Die Diamide.

Man kann sie in dieselben Abtheilungen wie die vorigen Amide bringen und wird je nach der Natur der substituirenden Radicale noch mancherlei Unterabtheilungen machen können.

Die *primären Diamide* enthalten 2 Aeq. des Wasserstoffs durch 1 zweiatomiges Säureradical ersetzt:

Oxamid (Oxalyl-diamid.)	Succinamid (Succinyl-diamid)	Fumaramid (Fumaryl-diamid.)	Camphoramid.
$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\\}N$

Sie entstehen durch Destillation aus Ammoniumoxydsalzen zweibasiger Säuren unter Elimination von 4 Aeq. Wasser oder durch Behandlung der neutralen Aetherarten zweibasiger Säuren mit überschüssigem Ammoniak, endlich durch Einwirkung von Ammoniak auf zweibasige Anhydride. Wahrscheinlich wird auch die Zersetzung der Chloride zweibasiger Säureradicale durch Ammoniak eine neue Quelle für die Bildung dieser Amide sein, z. B.:

$$(C_8H_4O_4)Cl_2 + 4NH_3 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2.NH_4Cl,$$

analog der Entstehung des Harnstoffs aus Ammoniak und Phosgen.

Die *secundären Diamide* enthalten, so viel wir bis jetzt beobachtet haben, in der Regel 1 zweiatomiges Säureradical und 2 einatomige Alkoholradicale. Als Beleg dienen:

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_2S_2\\(C_{20}H_7)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Biphenylcarbamid (Biphenylcarbonyldiamid.) — Binaphtylsulfocarbamid (Binaphtylsulfocarbonyldiamid.) — Biäthyloxamid (Biäthyloxalyldiamid.)

$$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Biphenyloxamid (Biphenyloxalyldiamid.) — Biphenylsuccinamid (Succinbiphenyldiamid.)

Die secundären Diamide entstehen aus den Monoaminen auf dieselbe Art wie die primären aus dem Ammoniak, und zwar nach folgenden Schemas:

$$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_{12}H_5H_2N)_2\end{matrix}\right\}O_4 - 4\dot{H} = \left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \text{ Biphenyloxalyldiamid.}$$

oxals. Anilin.

$$2.(C_4H_7N) + \left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2.C_4H_6O_2.$$

Aethylamin. Oxaläther. Biäthyloxamid.

$$2.(C_{20}H_9N) + (C_2S_2)S_2 = \left.\begin{matrix}C_2S_2\\(C_{20}H_7)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \text{ Binaphtylsulfocarbamid.}$$

Naphtylamin. Schwefelkohlenstoff.

$$4.(C_{12}H_7N) + (C_2O_2)Cl_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2.(C_{12}H_7N, HCl).$$

Phenylamin. Phosgengas. Biphenylcarbamid.

Die Ansicht einiger Chemiker, dass gewisse secundäre Monoamide, z. B. Succinimid, Phtalimid u. a., vielmehr secundäre Diamide seien, ist experimentell noch nicht unterstützt, aber durch Analogie, und sie verdient weitere Beachtung.

Eine Gruppe von Verbindungen schliesst sich hier an, welche zwischen den primären und secundären Diamiden mitten inne steht; diess sind Harnstoffe, in denen 1 At. H

durch ein einatomiges und 2 Aeq. H durch ein zweiatomiges Säureradical ersetzt sind, wodurch die basischen Eigenschaften des Harnstoffs ganz verloren gingen. Diese Substanzen bilden sich durch Wirkung der Säurechloride auf Harnstoff. Ihnen analog ist das Phenyloxamid.

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_4H_3O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_8H_7O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_{10}H_9O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$$

Acetylharnstoff. (Carbonylacetyldiamid.) Butyrylharnstoff. Valerylharnstoff. Benzoylharnstoff.

$$2.(C_{12}H_7N, Cy) + 4\dot{H} + 2HCl = \left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_{12}H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 + C_{12}H_7N, HCl + NH_4Cl.$$

Cyanphenylamin. Phenyloxamid (Oxalylphenyldiamid.)

Die *tertiären Diamide*, welche auf sehr mannigfaltige Weise entstehen können, haben nur wenige Vertreter. Es sind folgende, unter denen das mit * bezeichnete noch neu ist.

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ C_8H_4O_4 \\ C_8H_4O_4 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \left.\begin{matrix} C_8\,H_4O_4 \\ (C_{12}H_5O_4S_2)_2 \\ (C_{14}H_5O_2)_2 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \left.\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ C_4\,O_4 \\ (C_{12}H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Trisuccinamid. Bisulfophenylsuccinylbibenzoyldiamid. * Carbonyloxalylbiphenyldiamid.

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6 \\ C_{14}H_6 \end{matrix}\right\} N_2? \quad \left.\begin{matrix} C_{10}H_4O_2 \\ C_{10}H_4O_2 \\ C_{10}H_4O_2 \end{matrix}\right\} N_2? \quad \left.\begin{matrix} C_{14}H_6O_2 \\ C_{14}H_6O_2 \\ C_{14}H_6O_2 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \left.\begin{matrix} C_{16}H_8O_2 \\ C_{16}H_8O_2 \\ C_{16}H_8O_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Hydrobenzamid. Furfuramid. Hydrosalicylamid. Hydranisamid.

Als Mittelglieder zwischen secundären und tertiären Diamiden sind zu betrachten:

Phenylaconitimid (Biphenylaconityldiamid.) Phenylcitrimid (Citrylbiphenyldiamid.)

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3O_6 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N_2 \text{ und } \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N_2$$

Die Processe, durch welche diese Amide gebildet werden, sind folgende:

$$2.\left(\begin{matrix}C_8H_4O_4\\Ag\end{matrix}\Big\}N\right) + (C_8H_4O_4)Cl_2 - 2AgCl = (C_8H_4O_4)_3\}N_2.$$

Silbersuccinamid. Succinylchlorid. Trisuccinamid.

$$2.\left(\begin{matrix}C_{12}H_5O_4S_2\\C_{14}H_5O_2\\Ag\end{matrix}\Bigg\}N\right) + (C_8H_4O_4)Cl_2 - 2AgCl = \begin{matrix}C_8\,H_4O_4\\(C_{12}H_5O_4)S_2)_2\\(C_{14}H_5O_2)_2\end{matrix}\Bigg\}N_2$$

Bisulfophenylbibenzoylsuccinyldiamid.

$$C_{30}H_{13}N_5 + 6\dot{H} + 3HCl - 3.NH_4Cl = \begin{matrix}C_2O_2\\C_4O_4\\(C_{12}H_5)_2\end{matrix}\Bigg\}N_2$$

Bicyanmelanilin. Carbonyloxalylbiphenyldiamid.

$3.C_{14}H_6O_2 + 2.NH_3 - 6\dot{H} = (C_{14}H_6O_2)_3\}N_2$ und analog die andern Hydramide nebst Furfuramid.

Bittermandelöl, Hydrobenzamid.

$$2.C_{12}H_7N + \begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\H_3\end{matrix}\Big\}O_6 - 6\dot{H} = \begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\(C_{12}H_5)_2\\H\end{matrix}\Bigg\}N_2.$$

Citronensäure. Biphenylcitryldiamid.

Aehnlich bildet sich das Phenylaconitimid.

Wenn man mit einigen Chemikern die Formeln mehrerer primärer und secundärer Monoamide verdoppelt und daraus entsprechende Diamide erhält, so müssen auch die der tertiären Monoamide verdoppelt werden, und dann erhält man entsprechende Diamide, dann wird z. B. aus Phenylsuccinimid $\begin{matrix}C_8H_4O_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\Big\}N$ das $\begin{matrix}(C_8H_4O_4)_2\\(C_{12}H_5)_2\end{matrix}\Big\}N_2$ Bisuccinylbiphenyldiamid.

Zu den Diamiden gehören auch wahrscheinlich einige neuerlich von P. Griess aufgefundene Ammoniakderivate, deren Constitution jedoch noch genauer festzustellen ist.

Bekanntlich zerlegt die salpetrige Säure die primären Monoamine in wässriger Lösung in die correspondirenden Alkohole und die Amide in die entsprechenden Säuren ($C_{12}H_7N + \dddot{N} = C_{12}H_6O_2 + \dot{H} + 2N$; $C_4H_5O_2N + \dddot{N} = C_4H_4O_4 + \dot{H} + 2N$). Wenn aber diese Zerlegung in alkoholischer Lösung vor sich geht, dann fallen die Producte ganz anders aus und es entwickelt sich kein Stickstoff. Die Zersetzung geht nach folgendem Schema von Statten: $2.(C_{12}H_7N) + \dddot{N} = C_{24}H_{11}N_3 + 3\dot{H}$. Das neue Derivat hat höchst wahrscheinlich die rationelle Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix}(N)\\ (C_{12}H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2 \text{ Nitrylbiphenyldiamid,}$$

in welchem der Stickstoff (Nitryl) die Function eines dreiatomigen Radicals besitzt. Eine ähnliche Verbindung erhält man aus dem Nitranilin, nämlich

$$\left.\begin{matrix}N\\ (C_{12}(H_4, NO_4))_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2 \text{ Nitrylbinitrophenyldiamid,}$$

und wahrscheinlich auch aus den anderen primären Monoaminen. Diese neuen Körper entsprechen, was Bildung und Zusammensetzung anlangt, den Producten, die aus Chloroform und Anilin entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_2\,H\\ (C_{12}H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2.$$

c) Die Triamide.

Diese Classe der Amide ist äusserst spärlich. Das einzige *primäre* Triamid ist

$$\text{Citryltriamid}\quad \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_3,$$

welches aus neutralem citronensauren Aethyloxyd und Ammoniak entsteht.

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\ (C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3NH_3 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_3 + 3.C_4H_6O_2.$$

Von *secundären Triamiden* giebt es zwei:

Phosphanilid (Phosphoryltriphenyltriamid.) — Phenylcitramid (Citryltriphenyltriamid.)

$$\left.\begin{matrix}(PO_2)\\ (C_{12}H_5)_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_3 \text{ und } \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\ (C_{12}H_5)_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_3$$

Beide entstehen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenylamin resp. Citronensäure:

$$6.C_{12}H_7N + PO_2Cl_3 = \left.\begin{matrix}PO_2\\ (C_{12}H_5)_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_3 + 3.(C_{12}H_7N, HCl);$$

$$3C_{12}H_7N + C_{12}H_8O_{14} = \text{Phenylcitramid} + 6\dot{H}.$$

Auch die Cyanursäure kann als secundäres Triamid angesehen werden $\left.\begin{matrix}(C_2O_2)_3 \\ H_3\end{matrix}\right\}N_3$.

Als *tertiäres Triamid* mag der cyanursaure Aether gelten $\left.\begin{matrix}C_2O_2 \\ (C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}N_3$ Triäthylcarbonyltriamid.

LXII.
Notizen.

1) *Einfluss der fetten Körper auf die Löslichkeit der arsenigen Säure.*

Blondlot (*Compt. rend. L*, 165. (1860. 3)) hat gefunden, dass die fetten Körper die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser, so wie in schwach alkalischen und schwach sauren Lösungen vermindern. Die geringste Berührung der festen arsenigen Säure mit einem fetten Körper genügt, um ihre Löslichkeit auf $\frac{1}{15}$ bis $\frac{1}{20}$ der Löslichkeit zu reduciren, welche sie alles Uebrige gleich gesetzt, ohne die Berührung mit dem fetten Körper zeigen würde, wie man durch Bestimmung des gelösten Arseniks mittelst Stärkekleister und Jod finden kann. Die fetten Körper hindern dabei offenbar nur auf mechanische Weise die Einwirkung des Lösungsmittels.

Dieses Verhalten erklärt, warum man bisweilen bei gerichtlichen Untersuchungen vergebens Arsenik im flüssigen Theile von Nahrungsstoffen gesucht hat, welche Arsenik enthielten, sobald diese fettig waren, z. B. Bouillon, Milch u. s. w. Ferner begreift man jetzt, wesshalb pulverförmige arsenige Säure, wenn sie im Magen mit fettigen Stoffen zusammenkommt, die ihre Lösung hindern, längere Zeit ohne giftige Wirkung bleiben kann u. s. w. Nach Morgagni sollen Taschenspieler, nachdem sie vorher Milch und Fette zu sich genommen, arsenige Säure verschluckt und das Gift nach Entfernung des Publi

wieder ausgebrochen haben. Die beobachteten Thatsachen erklären endlich die vortheilhafte Wirkung fetthaltiger Körper, besonders der Milch bei Arsenikvergiftung.

---

2) *Zink-Kupferlegirung auf nassem Wege erzeugt.*

In Bezug auf Lensen's Angabe (dies. Journ. LXXIX, 193) ist daran zu erinnern, dass das schwarze Pulver, welches durch Zink aus einer verdünnten Lösung von Kupfervitriol niedergeschlagen wird, nach Pettenkofer's beiläufiger Mittheilung (Abhandl. der naturwissensch.-techn. Commission d. kön. bayer. Acad. d. Wissensch. 1. Bd. p. 163) aus ungefähr 60 p.C. Kupfer und 40 p.C. Zink besteht und eine Metalllegirung im amorphen Zustand zu sein scheint.

---

3) *Ueber vegetabilisches Pergament.*

Unter diesen Namen verfertigen die Herren de la Rue und Comp. in London ein Fabrikat, welches in der That viel Aehnlichkeit mit der zu Pergament gemachten thierischen Haut besitzt. A. W. Hofmann theilt darüber Folgendes mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 243):

Wenn ungeleimtes Papier mit Schwefelsäure die mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt ist, kurze Zeit bei $+15^0$ in Berührung bleibt, so verwandelt es sich in die fragliche pergamentähnliche Substanz. Diese Thatsache ist schon von Poumaride und Figuier 1847 beobachtet. Indessen da diese Chemiker reine concentrirte Schwefelsäure anzuwenden empfehlen, so gewinnt man kein für die praktische Anwendung hinreichend festes Product. Aus diesem Grunde blieb sicherlich die Entdeckung ohne technische Anwendung, bis Gaine 1853 durch die in der oben angegebenen Weise verdünnte Schwefelsäure ein günstigeres Resultat erhielt. Bei der Bereitung des vegetabilischen Pergaments ist genau auf den richtigen Concentrationsgrad der Säure, die angemessene Temperatur

und die Zeitdauer des Eintauchens zu achten; denn kleine Abänderungen in einem dieser Factoren beeinträchtigen die Wirkung auf das Allerwesentlichste.

Was nun die Eigenschaften des vegetabilischen Pergaments anlangt, so sind sie denen des animalischen sehr ähnlich: blassgelbliche Farbe, Durchscheinenheit, harzähnliches Aeussere, grosse Hygroskopie, eine gewisse Biegsamkeit und grosse Cohäsion. Mit Wasser quillt es auf, aber die weiche schlüpfrige Masse verliert nicht ihren Zusammenhang. Wasser filtrirt nicht hindurch, sondern durchdringt dasselbe allmählich und langsam wie die thierische Haut vermöge Diffussion.

Die Zusammensetzung dieser umgewandelten Cellulose ist nach den Versuchen des Verf. noch dieselbe wie die der unveränderten Cellulose, und es hat demnach nur eine Umsetzung der Moleküle bei der Einwirkung der Schwefelsäure stattgefunden. Diese Umwandlung hat von der Oberfläche aus nach der Mitte eine gewisse Dicke erreicht, bis zu welcher die Masse hornartig erscheint, bei dickeren Blättern lassen sich aber die unveränderten Zellen des Bastes in der Mitte wahrnehmen, und solche Blätter kann man mit einiger Vorsicht in zwei Hälften spalten.

Das vegetabilische Pergament ist völlig frei von anhängender Schwefelsäure, indem es lange mit Wasser und unterweilen mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen wird. Auch in chemischer Verbindung ausser mit Ammoniak und Kalkerde lässt sich in demselben keine Schwefelsäure weiter nachweisen.

Die Cohäsion des Pergamentpapieres ist fünfmal grösser als die des Papieres, aus welchem es bereitet worden, und beträgt ungefähr $\frac{3}{4}$ von der eines thierischen Pergamentstücks von gleichem Gewicht. An Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen übertrifft das vegetabilische das thierische Pergament. Während letzteres durch Kochen mit Wasser in Leim übergeht bleibt ersteres unverändert und die fäulnissartige Zersetzung feuchter Thierhaut tritt beim Pergamentpapier nicht ein.

Eine so grosse Beständigkeit verheisst dem neuen Fabrikat eine vielfältige Anwendung zu wichtigen gericht-

lichen Documenten, Militärplänen und Seekarten und dergl. Der Verbrauch, der bis jetzt davon gemacht wird, ist schon bedeutend zum Verschliessen von Gefässen für Confecturen, Conserven und in der Buchbinderei.

Bei chemischen Experimenten wird man es ebenfalls nicht selten verwenden können, wie z. B. beim Ineinanderfügen von Retortenhälsen in Kühlern, bei Diffusionsversuchen u. a.

Die Fähigkeit, Farbstoffe aufzunehmen, besitzt das Pergamentpapier ebenfalls in hohem Grade. (Was aber der Verfasser von der Leichtigkeit sagt, mit welcher es Tinte aufnimmt, können wir nicht bestätigt finden; es schreibt sich wenigstens mit Stahlfedern wie auf einem etwas fettig gewordenen Papier. Auch sind die gemachten Schriftzüge, selbst die auf der gedruckten Probebeilage, unschwer hinweg zu radiren, und die Tinte ist noch leichter mit Säuren zu entfernen, ohne eine Spur der Einwirkung zu hinterlassen. D. Red.)

---

4) *Ueber die Amalgamation und das Vergolden des Aluminiums*

hat schon früher Cailletet (*Compt. rend.* 1857. Juniheft) Versuche gemacht, aus welcher hervorging, dass sich das Aluminium amalgamirte, wenn es entweder mit dem negativen Pol der elektrischen Säule verbunden wird und in mit angesäuertem Wasser benetztes Quecksilber oder salpetersaures Quecksilber taucht, oder indem man es mit Natriumamalgam, das mit Wasser befeuchtet ist, zusammenbringt.

Charles Tissier (*Compt. rend.* 1859. *t. XLIX.* (*No.* 1.) *p.* 54) hat diese Versuche theilweise wiederholt und bestätigt, dass nicht zu dicke Blätter aus Aluminium am negativen Pol vollständig amalgamirt werden können, wodurch das Metall ausserordentlich spröde wird. Er hat es aber auch vollkommen amalgamiren können, ohne Anwendung der Säule, indem er es einfach in eine Lösung von Aetznatron oder Kali eintauchte, damit befeuchtetes

Aluminium wird von Quecksilber augenbiicklich benetzt und bekommt eine glänzende Oberfläche.

Auf die eine oder andere Weise dargestelltes Aluminiumamalgam zeigt sehr auffallende Erscheinungen. Das Amalgam verliert an der Luft augenblicklich seinen Glanz, erhitzt sich, wird rasch oxydirt und in Thonerde und metallisches Quecksilber umgewandelt. Von Wasser wird es unter Entwickelung von Wasserstoff, Bildung von Thonerde und Abscheidung von Quecksilber zersetzt, von Salpetersäure lebhaft angegriffen. Das Aluminium stellt sich daher seinem Verhalten zum Quecksilber nach in die Classe der Metalle der alkalischen Erden.

Die Leichtigkeit, mit welcher es sich amalgamiren lässt, veranlasste den Verf. Diess Mittel zur Vergoldung und Versilberung desselben anzuwenden, aber seine fast augenblickliche Veränderung an der Luft machte eine solche Anwendung unmöglich.

Um das Aluminium zu vergolden, löst man 8 Grm. Gold in Königswasser, verdünnt die Lösung mit Wasser und lässt sie bis zum andern Tag mit einem kleinen Ueberschuss von Kalk digeriren. Der Niederschlag von Goldoxyd-Kalk und überschüssigem Kalk wird gut gewaschen und in geringer Wärme mit einer Lösung von 20 Grm. unterschwefligsaurem Natron in 1 Liter Wasser behandelt. Die filtrirte Flüssigkeit ist geeignet das Aluminium ohne Mitwirkung der Säule in der Kälte zu vergolden, es braucht nur vorsichtig gebeizt zu werden durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Kali, Salpetersäure und reinem Wasser.

---

5) *Ueber eine vollkommen krystallisirte Verbindung des Schwefelchlorids mit Jodchlorid.*

Diese Verbindung entsteht nach P. Jaillard (*Compt. rend.* 1860. *t. L.* (*No.* 3.) *p.* 149) wenn ein Strom von Chlorgas über ein Gemenge von 1 Th. Jod und 2 Th. Schwefel geht. Die Masse wird flüssig und es bilden sich in ihr

schöne durchsichtige prismatische Krystalle von gelber, etwas röthlicher Farbe, sehr zerfliesslich, die sich in Berührung mit Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit rasch zersetzen.

Die Analyse dieser Verbindung gab:

		Berechnet.	
Jod	42,880	J	44,54
Schwefel	4,905	S	5,63
Chlor	52,215	Cl_4	49,83

Diess entspricht der Formel $SCl + JCl_3$.

---

6) *Blei im Filtrirpapier.*

Es kommt jetzt zuweilen ein Filtrirpapier vor, welches ein Bleisalz enthält, und zwar ist es solch feineres Papier, welches auch zu quantitativen Analysen gebraucht wird. Wicke untersuchte ein solches und fand darin 0,159 p.C. Blei = 0,205 kohlensaures Bleioxyd (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 127). Wie dasselbe in das Papier kommt, steht dahin. Jedenfalls muss man bei etwaigen gerichtlichen Untersuchungen auf der Hut sein, wenn es sich um Bleivergiftungen handelt.

Druckfehler.

Bd. 77 in Luboldt's Abhandlung über die Gährung des Milchzuckers, p. 289 Z. 18 v. oben, l. 35 statt 25.

Bd. 77 p. 313 in Luboldt's Abhandlung über das Verhalten des übermangansauren Kalis etc. in der Ueberschrift statt alkoholischer l alkalischer.

Bd. 77 361 Z. 7 v. unten statt 39 l. 30.

Ferner: In der Abhandlung von Pyrame Morin, Bd. 78 p. 20 und später an mehreren Stellen zu lesen: Viale statt Kale.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1859.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.
BAND LXXVI—LXXVIII.

A.

Die römischen Zahlen bezeichnen den Band, die arabischen die Seite, das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu ....

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

diverse.
fältige.
r, verschiedene.
las, Blei, Kautschuck etc.
e, verschiedene.
aceutische.
v. Alkaloiden, Droguen, Farbestof-
atien, Chemikalien etc.
n Blei, Eisen, Platin, Zinn, Sil-
, Porzellan etc.
nach Sefström etc.
angen, verschiedene.
hinen, pharmaceutische etc.
e, diverse.
Horn, Holz, Eisen, Porzellan, Stahl,
er etc.
und Spritzflaschen.
Diamantmörser etc.
mit Schrift, von Glas, Holz, Por-
ingut etc.
chemischer Apparat für Anfänger.
Glas, Thon, Porzellan etc.
lysenwaagen, Probewaagen, Tarir-
iulenwaagen, Handwaagen, Schnell-
afelwaagen, Uhrwaagen, Getreide-
ldwaagen, Hydrostatische Waagen,
agen, Tischwaagen.
Aräom **en,** von Horn, Silber, Porzellan,
Arsenil Platin etc.
Ballons
Becher, Glashaefen, in verschiedenen



